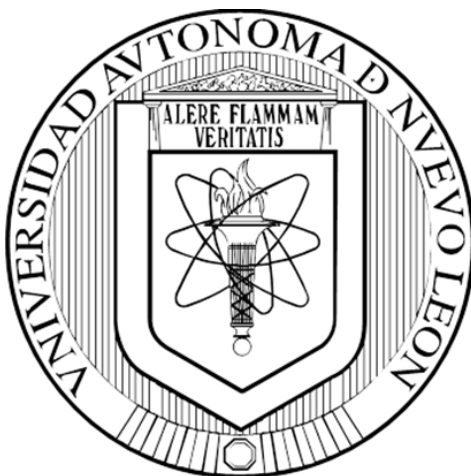


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS DEL  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  DOPADO CON Mn Y SU DESEMPEÑO COMO  
ÁNODO EN BATERÍAS DE ION SODIO**

**POR**

**PATRICIO IVÁN CORTEZ PÉREZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA  
DE LOS MATERIALES**

**NOVIEMBRE, 2018**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

Comité de aprobación de tesis

**Síntesis del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  dopado con Mn y su desempeño como ánodo en  
baterías de ion sodio**

---

**Dra. Lorena Leticia Garza Tovar  
Presidenta**

---

**Dr. Luis Carlos Torres González  
Secretario**

---

**Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada  
Vocal**

---

**Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez  
Subdirectora de Posgrado en Ciencias**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

Comité de revisión de tesis

**Síntesis del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  dopado con Mn y su desempeño como ánodo en  
baterías de ion sodio**

---

**Dra. Lorena Leticia Garza Tovar**  
**Directora de Tesis**

---

**Dr. Luis Carlos Torres González**  
**Revisor**

---

**Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada**  
**Revisora**

---

**Dra. Anabel Álvarez Méndez**  
**Revisora**

---

**Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez**  
**Subdirectora de Posgrado en Ciencias**

**Síntesis del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  dopado con Mn y su desempeño como ánodo en  
baterías de ion sodio**

---

**Dra. Lorena Leticia Garza Tovar**  
**Directora de Tesis**

---

**Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes**  
**Co-Director de Tesis**

## **AGRADECIMIENTOS**

Primeramente, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada, por la cual fue posible la realización de este proyecto de investigación.

Por el apoyo técnico-científico que fue facilitado para el desarrollo de esta investigación, se agradece al Laboratorio de Materiales II- Almacenamiento y conversión de energía de la división de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, en especial, a la Doctora Lorena Leticia Garza Tovar, por su apoyo, entrega y paciencia, durante la realización de este proyecto.

A mis compañeros tesisistas del Laboratorio de Materiales II por el apoyo mutuo para lograr sacar todos nuestros proyectos a tiempo, en especial a Ricardo Briones.

Al Dr. Enrique Quiroga por sus atenciones y facilidades brindadas durante la estancia de investigación realizada en el Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Igualmente, a los miembros del Laboratorio de Energía del IFUAP.

Por último, el más grande agradecimiento va para mi madre, Edith Pérez, por su constante apoyo y motivación para aprovechar toda oportunidad que se presentara y superar todos los retos con los que me he topado durante mi vida como estudiante. A ella en especial le dedico esta tesis, como la culminación de su esfuerzo en formarme como persona.

**¡GRACIAS!**

## RESUMEN

**PATRICIO IVÁN CORTEZ PÉREZ** Fecha de Graduación: 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del Estudio:** Síntesis del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  dopado con Mn y su desempeño como ánodo en baterías de ion sodio **Número de Páginas:**

**Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales**

### Área de Estudio: Química de Materiales

**Propósito y Método de Estudio:** La constante creciente en la demanda energética y el uso de fuentes no renovables, nos obliga a buscar fuentes alternas de energía. Sin embargo, se necesitan sistemas de almacenamiento apropiados para poder aprovechar estas fuentes de energía. Para lograr el desarrollo de estos sistemas, es necesario el desarrollo de materiales que puedan cumplir con las características deseadas de los sistemas. En este trabajo, se presenta el estudio del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , que se muestra como una alternativa viable para su uso en baterías de ion sodio, y su dopaje con Mn para mejorar sus propiedades electroquímicas. La síntesis de los materiales se llevó a cabo por reacción en estado sólido. La caracterización morfológica, estructural y química se llevó a cabo por Difracción de rayos-X, Microscopía electrónica de barrido, Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X, microscopía Raman, Espectroscopía fotoelectrones emitidos por rayos-X. La caracterización electroquímica se llevó a cabo armando baterías con los materiales sintetizados, por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica, voltamperometría cíclica y ciclados de carga-descarga galvanostáticos.

**Contribuciones y Conclusiones:** Se logró sintetizar  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  con 3 composiciones distintas ( $X_{\text{Mn}} = 0, 0.05 \text{ y } 0.1$ ) por reacción en estado sólido. La introducción de Mn en el compuesto  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , no modifica la estructura cristalina, en el intervalo de dopaje estudiado en el presente trabajo. Las propiedades eléctricas de los materiales dopados mostraron valores de conductividad superiores al del material sin dopaje. El análisis XPS, mostró la presencia de  $\text{Mn}^{3+}$ , que favorece la formación de vacancias de oxígeno, que se asocia con el aumento de la conductividad. De acuerdo con los estudios electroquímicos de ciclados, los materiales dopados presentan una mayor retención de la capacidad de carga y descarga.

**FIRMA DEL ASESOR:** \_\_\_\_\_

Dra. Lorena Leticia Garza Tovar

## **TABLA DE CONTENIDO**

<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1.1 Dispositivos de almacenamiento de energía.....</b>	<b>2</b>
<b>1.1.2 Baterías .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1.3 Baterías primarias .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1.4 Baterías secundarias .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1.5 Baterías de ion sodio .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1.6 Componentes de la batería de ion sodio .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1.7 Funcionamiento general de baterías recargables de ion sodio</b>	<b>8</b>
<b>1.1.8 Aplicaciones potenciales de las baterías de ion sodio.....</b>	<b>11</b>
<b>1.1.9 Materiales anódicos para baterías de ion sodio.....</b>	<b>12</b>
<b>1.1.10 Titanatos de sodio .....</b>	<b>13</b>
<b>1.2 Antecedentes .....</b>	<b>15</b>
<b>1.2.1 Hipótesis .....</b>	<b>18</b>
<b>1.2.2 Objetivo general .....</b>	<b>18</b>

1.2.3	Objetivos específicos .....	18
<b>CAPÍTULO II MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>		<b>20</b>
2.1	Síntesis de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$ .....	21
2.2	Técnicas de caracterización .....	21
2.2.1	Difracción de rayos-X .....	21
2.2.2	Microscopía Electrónica de Barrido .....	23
2.2.3	Espectroscopia de energías dispersivas de rayos-X .....	26
2.2.4	Espectroscopia Raman .....	27
2.2.5	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X .....	29
2.2.6	Espectroscopia de impedancia electroquímica .....	31
2.2.7	Ensayos en baterías .....	34
2.3	Ensamble de las baterías .....	36
2.3.1	Preparación de electrodos .....	36
2.3.2	Armado del dispositivo .....	36
<b>CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>		<b>38</b>
3.1	Caracterización estructural, morfológica y química .....	39
3.1.1	Difracción de Rayos-X en polvos .....	39
3.1.2	Microscopia electrónica de barrido .....	44
3.1.3	Espectroscopia de energías dispersivas de rayos X .....	46
3.1.4	Espectroscopia Raman .....	48



3.1.5	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X .....	49
3.2	Caracterización electroquímica y desempeño de los materiales en baterías de ion sodio .....	53
3.2.1	Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	54
3.2.2	Ensayos en baterías.....	57
CAPÍTULO IV CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....		63
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....		66

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Abundancia elemental en la corteza terrestre. ....	7
Figura 2 Esquema de una BIS durante las etapas de a) descarga y b) carga..	11
Figura 3 Estructura cristalina de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .....	14
Figura 4 Difractómetro marca Bruker modelo D2 Phaser .....	23
Figura 5. Figura del mapeo topográfico de una superficie mediante el haz incidente de electrones a través de SEM.....	24
Figura 6 Microscopio FE-SEM .....	26
Figura 7 Representación esquemática de la dispersión de la luz. ....	28
Figura 8 Diagrama energético donde se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia. ....	28
Figura 9 Equipo Raman .....	29
Figura 10 Equipo XPS .....	31
Figura 11 Gráfico I-E de respuesta a una perturbación sinusoidal. ....	32
Figura 12 Representación gráfica de mediciones de impedancia. (a) Diagrama de Nyquist y (b) Diagrama de Bode. ....	33
Figura 13 Potenciostato .....	34
Figura 14 Ciclador de baterías.....	35
Figura 15 Componentes de las baterías empleadas para las pruebas electroquímicas.....	37
Figura 16 Patrones de DRX para los materiales sintetizados con $X_{\text{Mn}}$ : a) 0, b) 0.05, c) 0.1, d) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , e) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .....	42

Figura 17 Imágenes de SEM para los materiales sintetizados con $X_{Mn}$ : a) 0, b) 0.05, c) 0.1 .....	45
Figura 18 a) Zona analizada por EDXS para el material con $X_{Mn}=0$ . b) Espectro EDXS correspondiente .....	46
Figura 19 a) Zona analizada por EDXS para el material con $X_{Mn}=0.1$ . b) Espectro EDXS correspondiente .....	47
Figura 20 Espectros Raman de los materiales sintetizados con distintas concentraciones de Mn a) $X_{Mn}=0$ , b) $X_{Mn}=0.05$ , c) $X_{Mn}=0.1$ .....	49
Figura 21 Espectro de XPS del compuesto $Na_2Ti_3O_7$ con $X_{Mn}=0.05$ .....	50
Figura 22 Espectro de XPS del compuesto $Na_2Ti_3O_7$ con $X_{Mn}=0.05$ para la región de Ti 2p.....	51
Figura 23 Espectro de XPS del compuesto $Na_2Ti_3O_7$ con $X_{Mn}=0.05$ para la región de Mn 2p, original y suavizado.....	51
Figura 24 Espectro de XPS del compuesto $Na_2Ti_3O_7$ con $X_{Mn}=0.05$ para la región de O 1s. ....	52
Figura 25 Espectro de XPS del compuesto $Na_2Ti_3O_7$ con $X_{Mn}=0.05$ para la región de O 1s. ....	53
Figura 26 Diagramas de Nyquist para los materiales sintetizados con distintas concentraciones de Mn a) $X_{Mn}=0$ , b) $X_{Mn}=0.05$ , c) $X_{Mn}=0.1$ .....	56
Figura 27 Circuito equivalente propuesto para las baterías construidas con los materiales sintetizados. ....	57
Figura 28 Voltamperogramas de las baterías armadas con los materiales sintetizados.....	58

Figura 29 Ciclos de carga y descarga para la batería armada con el material $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ con $X_{\text{Mn}}=0$ .....	59
Figura 30 Ciclos de carga y descarga para la batería armada con el material $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ con $X_{\text{Mn}}=0.05$ .....	60
Figura 31 Ciclos de carga y descarga para la batería armada con el material $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ con $X_{\text{Mn}}=0.1$ .....	62

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Distancias interplanares calculadas para los planos principales de los materiales sintetizados con distintas cantidades de Mn. ....	40
Tabla 2 Tamaño de cristalito para los materiales sintetizados calculados por medio de la ecuación de Scherrer .....	44
Tabla3 Porcentaje Atómico y en masa para $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .....	46
Tabla 4 Porcentaje Atómico y en masa para $\text{Na}_2\text{Ti}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_7$ .....	47
Tabla 5 Valores de resistencia obtenidos por el ajuste de los datos de impedancia al modelo del circuito equivalente propuesto mediante el software EC-Lab .....	57

## LISTA DE UNIDADES

<b>A</b>	Ampere
<b>Å</b>	Armstrong
<b>V</b>	Volt
<b>eV</b>	Electrón Volt
<b>nm</b>	Nanómetros
<b>C</b>	Tasa de descarga

## NOMENCLATURA

<b>BIS</b>	Baterías de ion sodio
<b>BIL</b>	Baterías de ion litio
<b>EDXS</b>	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X
<b>SEM</b>	Microscopia electrónica de barrido
<b>XPS</b>	Espectroscopia fotoelectrones emitidos por rayos-X
<b>EIS</b>	Espectroscopia de impedancia electroquímica
<b>XRD</b>	Difracción de Rayos-X
<b>CV</b>	Voltamperometría cíclica

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES**

### **1.1 Introducción**

Durante los últimos años, debido a la creciente contaminación generada por la quema de combustibles fósiles, así como la cantidad limitada con la que cuenta el planeta y el aumento de la demanda energética global, ha llevado a la búsqueda de fuentes sustentables, tanto de generación, como de almacenamiento de energía [1].

De los mayores retos a los que se enfrentan las fuentes renovables de energía, en especial la solar y eólica, es que ocurren de manera intermitente, lo que hace difícil depender de ellas como una fuente continua y confiable de energía. Con la ayuda del almacenamiento eficiente de energía, el exceso de energía captada de estas fuentes podría almacenarse para cuando sea necesario suministrar energía a la red pública.



### **1.1.1 Dispositivos de almacenamiento de energía**

Debido a las exigencias generadas por los problemas medioambientales existentes por la quema de combustibles fósiles, el auge de los vehículos impulsados eléctricamente, aparatos electrónicos portátiles, así como aplicaciones que requieren un suministro constante de energía, demandan el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía que cuenten con una alta eficiencia. Para esta finalidad, la utilización de sistemas con bases electroquímicas se presenta como una buena estrategia, ya que estos cuentan con facilidades atractivas para su uso a gran escala, tales como su facilidad de transporte y regeneración de energía [2].

Dentro de los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía se encuentran los capacitores electroquímicos, las celdas de combustible y las baterías. Su diferencia principal reside en el mecanismo por el cual logran el almacenamiento de energía [3]. Los capacitores electroquímicos logran almacenar energía debido a la polarización electrostática que se produce entre sus electrodos [4]. Mientras que las celdas de combustible y las baterías son dispositivos que transforman la energía química en energía eléctrica, debido a reacciones del tipo óxido-reducción que se llevan a cabo en los electrodos que componen a estos dispositivos. Sin embargo, en el caso de las celdas de combustible, es posible la generación continua de energía siempre que se administren los reactivos necesarios a esta. Al contrario, las baterías presentan

una cantidad limitada de material activo, por lo que la generación de energía eléctrica cesará al momento en el que estos se agoten.

Para considerar el tipo de almacenamiento de energía electroquímico que se ajuste mejor a la aplicación que se desee, es necesario tomar en cuenta las propiedades energéticas de cada dispositivo. Por ejemplo, la cantidad de energía por unidad de peso, conocida como energía específica (Wh/kg), así como la cantidad de energía que puede almacenarse por unidad de volumen, densidad energética, son de vital importancia en las aplicaciones en las cuales nos interesa mantener un bajo peso, como en los vehículos eléctricos; es necesario ajustarse a un volumen y peso limitados como en el caso de los teléfonos celulares y diversos dispositivos electrónicos portátiles. Existen otros parámetros, tales como la potencia por unidad de volumen (densidad de potencia), útil en herramientas eléctricas inalámbricas, la ciclabilidad que es o representa el número de veces (ciclos) que se puede cargar el dispositivo de manera eficiente antes de que su rendimiento se vuelva menor a la mitad de su capacidad original, el costo de los materiales para la construcción del dispositivo, la seguridad que representa el uso de estos, etc.

Cada tipo de dispositivo de almacenamiento de energía presenta sus distintos pros y contras en cuanto a sus propiedades energéticas. Por ejemplo, las celdas de combustible pueden proveer grandes cantidades de energía, pero a potencias relativamente bajas, por lo que la carga a la que deben ser sometidas debe ser constante para que puedan operar durante largo tiempo. Mientras que, los

capacitores, por el contrario, su capacidad de almacenamiento de energía es muy limitada, pero pueden entregar su energía con alta potencia al grado de poder entregar toda su energía en cuestión de microsegundos [5].

### **1.1.2 Baterías**

Una batería es un dispositivo compuesto por dos o más celdas electroquímicas, capaces de convertir la energía química almacenada en electricidad. Cada celda consta de un electrodo positivo, o cátodo y un electrodo negativo, o ánodo y electrolitos que permiten que los iones se muevan entre los electrodos, facilitando que la corriente fluya fuera de la batería para llevar a cabo su función. Existen 2 clases de baterías, primarias y secundarias, de acuerdo con la reversibilidad de las reacciones electroquímicas que ocurren en sus electrodos. A continuación, se detalla información sobre cada uno de estos tipos de baterías.

### **1.1.3 Baterías primarias**

Una batería primaria transforma la energía química almacenada en ella en energía eléctrica, de manera irreversible. Cuando se agota la cantidad inicial de reactivos presentes en la batería, no es posible restaurar fácilmente la energía de esta, un conocido ejemplo de este tipo de baterías son las alcalinas o pilas, usadas por lo general en dispositivos portátiles. A pesar de estas desventajas, son ampliamente utilizadas debido a su bajo costo, así como una alta densidad energética [6].

#### **1.1.4 Baterías secundarias**

Este tipo de baterías pueden ser recargadas, es decir, las reacciones químicas que ocurren dentro de ellas se pueden revertir mediante el suministro de energía eléctrica a la celda, hasta restablecer su composición original sin observarse una degradación de manera inmediata del sistema, debido a esto también son conocidas como recargables o acumuladores. Existe una amplia gama en cuanto a capacidades específicas, rangos de temperatura de operación, potencia que pueden entregar, que son comercializadas en la actualidad. Entre este tipo de baterías se encuentran: los acumuladores de plomo-ácido, que es la tecnología que posee la mayor antigüedad en el mercado en cuanto a este tipo de dispositivos electroquímicos, que por lo general son utilizados para el arranque de los motores de combustión interna. Sin embargo, presentan las desventajas de un elevado peso, baja densidad energética (30-50 Wh/kg), baja ciclabilidad (entre 200-300 ciclos), largos tiempos de carga y una alta toxicidad debido al plomo con el cual están compuestas sus celdas electroquímicas, lo que ha dado pie al desarrollo de nuevos tipos de baterías, como es el caso de las formadas por el sistema Níquel-Cadmio (Ni-Cd). Este tipo de baterías presentan una mejor relación peso-energía disponible (45-80 Wh/Kg), y son el segundo tipo de baterías con mayor producción global. Sin embargo, el Cadmio también es un elemento que presenta una elevada toxicidad, por lo que surgió un nuevo tipo de sistema con la finalidad de reducir el impacto hacia el ambiente, las baterías de níquel-hidruro metálico (Ni-MH), que presentan una mayor energía específica (60-120 Wh/kg) así como ser menos contaminantes [7].

Actualmente, las baterías de ion litio (BIL) constituyen los sistemas de baterías secundarias más utilizados debido a su alta densidad energética (150-200 Wh/kg), que las hace útiles para su uso en dispositivos portátiles y autos eléctricos. Sin embargo, el litio presenta ciertos problemas, no está disperso homogéneamente en todo el planeta, siendo localizada la mayor parte de este elemento solo en Sudamérica, y de continuar creciendo la demanda por baterías debido al aumento en uso de vehículos eléctricos y dispositivos portátiles que demanden mayor energía, las reservas de litio pudieran llegar a ser insuficientes. Por el contrario, los recursos de sodio son prácticamente ilimitados en todo el planeta, ya que se encuentra tanto en la tierra y en el océano (Figura 1). El sodio también es el segundo metal alcalino más pequeño y liviano, solo después del litio. En cuanto a la abundancia del material y el potencial estándar que presenta el sodio, las baterías de ion sodio son la alternativa ideal para las baterías de ion litio [8-10]. La Figura 1 muestra la abundancia de los elementos en la corteza terrestre [11].

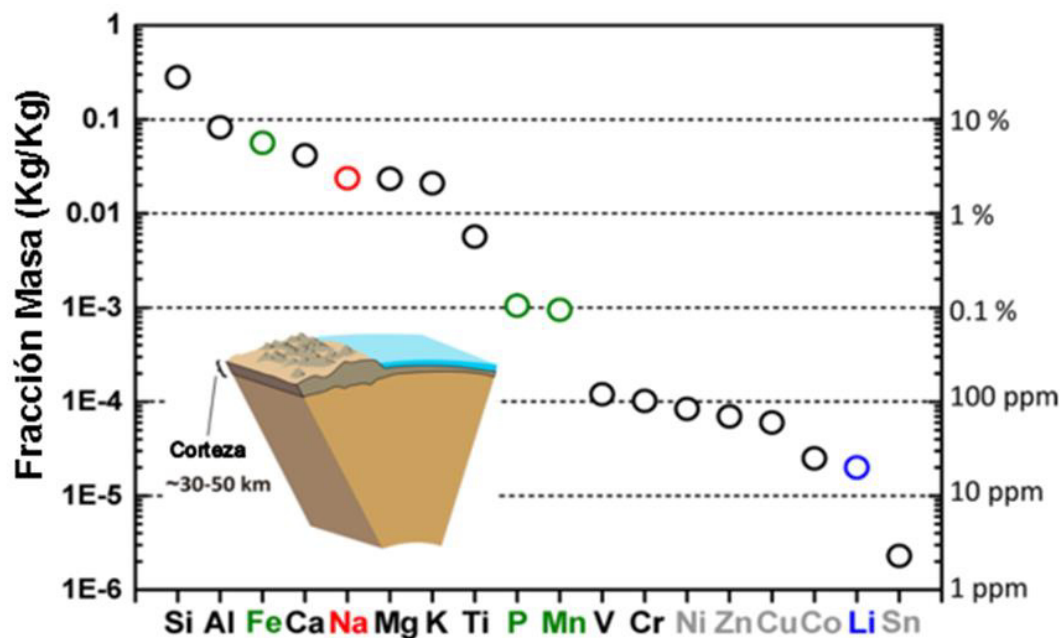


Figura 1. Abundancia elemental en la corteza terrestre. [11]

### 1.1.5 Baterías de ion sodio, (BIS)

En un principio, las baterías de ion sodio fueron estudiadas juntamente con sus contrapartes de litio en la década de los 80's, sin embargo, las propiedades más atractivas del litio, como la alta densidad energética debida a la menor masa atómica del litio, enfocaron a la mayor parte de la atención de la comunidad científica lejos de las baterías de ion sodio.

### 1.1.6 Componentes de la batería de ion sodio

En general, las propiedades de una batería recargable de ion sodio dependen de la combinación de materiales electroactivos que la conforman. Un material electroactivo es un material que posee propiedades redox, por lo que

desempeñan un papel crucial en aplicaciones tales como electrodos y membranas para el almacenamiento y conversión de energía. Asimismo, un electrodo puede definirse como una fuente o colector de electrones.

### 1.1.7 Funcionamiento general de baterías recargables de ion sodio

El funcionamiento de una BIS [12] ocurre de manera similar al de una BIL a temperatura ambiente, los electrodos son materiales de inserción. Ocurren las reacciones de inserción electroquímica en estos materiales, que son sencillas y reversibles, debido a esto su amplio uso.

Una reacción de inserción consiste en una reacción de estado sólido en la que la especie denominada huésped (M) reacciona ocupando sitios vacantes ( $\square$ ) en la estructura de otra especie a la que se denomina anfitrión (A) (Ecuación 1)



*Ecuación 1*

La especie huésped puede ser tanto iónica como molecular ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y derivados orgánicos como aminas), siendo la capacidad donadora de electrones una propiedad común a todas ellas. Las especies anfitrión suelen ser unos sólidos, con una estructura cristalina abierta, como óxidos, fosfatos, sulfatos, grafito y haluros, con sitios asequibles para el huésped, interconectados para permitir su difusión.

La red anfitriona debe reunir una serie de requisitos:

- Estabilidad termodinámica y cinética del sólido a la temperatura de reacción.
- Posiciones vacantes que puedan ser ocupadas por la especie huésped.
- Alta movilidad de la especie huésped dentro de la red anfitrión a la temperatura de reacción.
- Propiedades conductoras que permitan la movilidad de los electrones del circuito externo.

En las BIS, la especie huésped son los iones  $\text{Na}^+$  por lo cual recibe tal nombre la batería.

El sodio es un metal con una masa molar de  $23 \text{ g mol}^{-1}$  y posee un potencial estándar de reducción de  $-2.714 \text{ V}$  [13]. Este valor hace que este elemento no sea termodinámicamente estable en disolventes próticos como el agua, limitando las BIS al uso de electrolitos no acuosos.

Durante el funcionamiento de una BIS ocurren procesos de intercalación y desintercalación de iones  $\text{Na}^+$ , debido a esto, se usan como electrodos dos compuestos de intercalación donde tengan lugar dichos procesos. El potencial de salida de la batería es la diferencia de potencial entre los compuestos de intercalación. Con la intención de que el potencial de la BIS sea lo más alto posible debe seleccionarse como electrodo positivo un material que tenga un potencial alto de intercalación respecto del sodio, y como electrodo negativo uno que lo tenga lo más bajo posible.



Durante el funcionamiento de una BIS, tienen lugar dos procesos químicos: el proceso de carga y el proceso de descarga, los cuales se esquematizan en la figura 2.

- Durante el proceso de carga:

Durante este proceso se suministra energía en forma de corriente eléctrica a la batería, de tal manera que los iones  $\text{Na}^+$  fluyen del electrodo positivo al electrolito y de éste al electrodo negativo donde se produce la reducción de la especie anfitrión y la inserción del ion huésped ( $\text{Na}^+$ ). En el electrodo positivo se oxida el material de inserción.

El electrolito permite el paso de iones, pero no de electrones. Durante el proceso de carga, éstos últimos fluyen también del electrodo positivo al negativo a través del circuito externo. Hacemos, por tanto, el electrodo negativo más negativo y el electrodo positivo más positivo, aumentando la diferencia de potencial entre ellos y, por tanto, el voltaje de la celda.

- Durante el proceso de descarga:

Ocorre el proceso justamente contrario al proceso de carga; la batería suministra corriente eléctrica. Los electrones fluyen por el circuito externo hacia el electrodo positivo saliendo del electrodo negativo. Este proceso fuerza a los iones sodio a salir del electrodo negativo produciéndose la oxidación de este a la vez que se insertan en el electrodo positivo, lo que origina la reducción de este último material. A medida que avanza el proceso de descarga, se modifica el

potencial suministrado por cada electrodo, lo que origina una disminución del voltaje de salida de la batería.

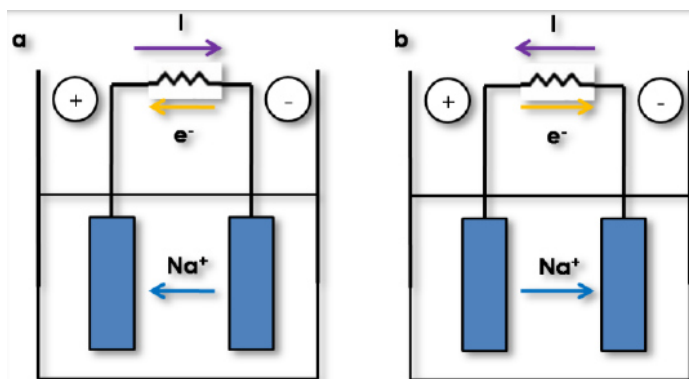


Figura 2. Esquema de una BIS durante las etapas de a) descarga y b) carga.

La movilidad de los iones sodio entre los electrodos es posible debido al contacto de ambos electrodos con el electrolito. Este debe ser de naturaleza similar a los electrodos, por lo cual está formada por una sal de sodio en un disolvente no acuoso. Algunas de las sales más comúnmente empleadas son el  $NaClO_4$  y el  $NaPF_6$ , entre los disolventes más usados se encuentran el carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) dimetoxietano (DME) dietilcarbonato (DEC) y dimetil carbonato (DMC).

### 1.1.8 Aplicaciones potenciales de las baterías de ion sodio

La investigación en el ámbito de las baterías de ion sodio es relativamente nueva en comparación con otros tipos de baterías; a pesar de ello, tiene gran potencial de crecimiento debido a la abundancia y bajo costo de los precursores de sodio que se utilizan para producción de los componentes de la batería. Para incrementar la densidad energética existen tres estrategias disponibles:

aumentar la capacidad, incrementar el voltaje o disminuir la cantidad de material inactivo. Para llevar una batería al mercado, se deben evaluar los costos para cada material seleccionado, su pureza y el desempeño en la producción en términos de costo por kWh, así como su confiabilidad y seguridad. Cabe destacar que las celdas electroquímicas de ion sodio siempre estarán por debajo de las baterías de ion litio en términos de densidad energética, principalmente debido a que la masa equivalente del sodio es mayor que la del litio. A pesar de esto, su potencial aplicación radica en el almacenamiento estacionario de energía, donde el tamaño y la masa total de la batería no resultan tan significativamente importantes como en los dispositivos portátiles. De esta manera, los sistemas recargables de sodio podrían permitirnos utilizar la energía renovable como fuente principal de energía, en lugar de solo usarla como complemento a los combustibles fósiles [14].

#### **1.1.9 Materiales anódicos para baterías de ion sodio**

La investigación en cuanto a materiales anódicos para las baterías de ion sodio, ha sido desarrollada en 3 categorías principales: materiales carbonáceos, óxidos y materiales polianiónicos (por ejemplo, fosfatos) como materiales de inserción topotáctica para sodio y elementos del bloque-p (metales, aleaciones, fosfuros/fosforo) que presentan inserción de Na / desinserción de Na reversible. El material carbonáceo utilizado por excelencia para las baterías de ion litio, es el grafito, el cual presenta una baja actividad electroquímica en baterías de sodio por lo que es poco viable para su uso en escala industrial. Se ha propuesto el

uso de materiales carbonáceos no grafitizables como materiales anódicos, sin embargo, presentan la desventaja de sufrir grandes cambios en volumen al realizar la intercalación, lo que termina en un fallo de la batería por destrucción del electrodo. Presentan el mismo problema, los elementos del bloque-p que forman aleaciones con el sodio (Sn, Sb, Si, P) de manera reversible.

Los óxidos, en especial los derivados del titanio han llamado la atención últimamente para ser aplicados como materiales anódicos en baterías secundarias, por su estabilidad excepcional, baja toxicidad, economía y abundancia de los materiales.

#### **1.1.10 Titanatos de sodio**

Existen distintos compuestos que pueden formarse entre los óxidos  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{TiO}_2$ , que pueden ser representados como  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ .

Recientemente el compuesto  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$  ( $n=3$ ),  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , ha sido estudiado como un material huésped para la inserción de iones Na. Se muestra su estructura cristalina [15] en la Figura 3. La estructura básica consiste en láminas bidimensionales de composición  $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ , con cadenas de 3 octaedros de  $\text{TiO}_6$ , que comparten sus esquinas. Los iones sodio son acomodados entre las láminas de  $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ .  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  tiene la posibilidad de intercalar reversiblemente 2 iones Na por unidad fórmula, a un potencial cercano a 0.3 V vs Na, que es el menor voltaje reportado para óxidos de inserción topotáctica en baterías de ion Li/Na.

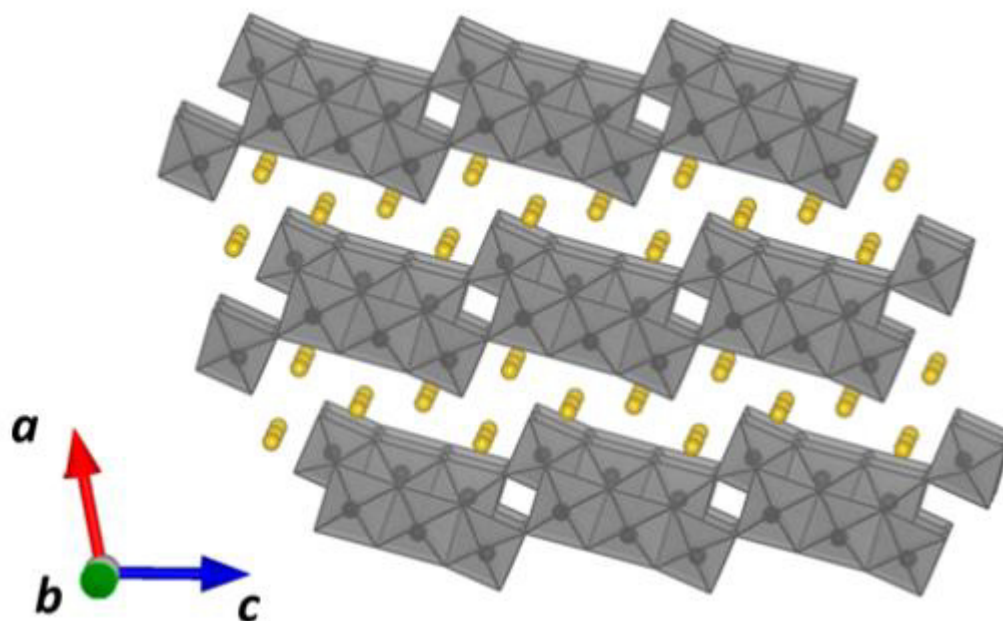


Figura 3. Estructura cristalina de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [15]

El  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  presenta una capacidad específica teórica de 178 mAh/g, que lo hace adecuado para su uso como ánodo. Sin embargo, un reto importante para materiales de este tipo (óxidos con bajo potencial de intercalación) es extender la cantidad de ciclos que puede soportar el electrodo [16]. Para solucionar esto, se han planteado distintas estrategias que implican la modificación tanto estructural como en composición del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , tales como, la incorporación de aditivos que mejoren la conductividad electrónica, como el carbón conductor, el revestimiento total del material con compuestos de mayor conductividad, el depósito del material sobre sustratos de alta conductividad, nuevos métodos de

síntesis con la finalidad de disminuir el tamaño de partícula y el dopaje con metales de transición.

## 1.2 Antecedentes

En el 2011, Tarascon *et al.* [15], reportaron la síntesis del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , por reacción en estado sólido, utilizando  $\text{TiO}_2$  anatasa y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en exceso, calentando a  $800^\circ\text{C}$  por 40 horas. Obtuvieron una fase de alta pureza, que no mostraba picos ajenos a la fase deseada en el difractograma de rayos-X. Reportaron la posibilidad de usar el  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  como ánodo en BIS, debido a que podía intercalar hasta 2 moles de Na reversiblemente, a un voltaje promedio de 0.3 V, dando una capacidad específica teórica de 178 mAh/g.

En el 2016, Li *et al.* [17], sintetizaron nanotubos de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  por vía hidrotermal, usando polvo de titanio nanométrico (60 nm) y una solución 10M de NaOH como precursores, a una temperatura de  $160^\circ\text{C}$  por 72 horas en un reactor de Teflón sellado, posteriormente lavaron el producto obtenido con agua desionizada y secado en aire. Después, el material sintetizado fue probado como ánodo en una batería completa de ion sodio, utilizando  $\text{VOPO}_4$  como material catódico, obteniendo una capacidad reversible de 114 mAh/g a una tasa de descarga de 0.1C y de 74 mAh/g a 2C, con una capacidad de retención de carga del 92.4% después de 100 ciclos.

En el 2013, Rudola *et al.* [18], realizaron la síntesis de un compuesto  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ , primeramente, utilizando la reacción en estado sólido para preparar el  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (750°C, 20 h) a partir de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{NaOH}$ , homogeneizados con un molino de bolas. Una vez sinterizada la fase de interés, le fue añadido un 20% de carbón conductor, para la fabricación del electrodo, con la ayuda de un molino de bolas. Las pruebas electroquímicas mostraron que se podía obtener una capacidad cercana a la teórica (178 mAh/g) durante los primeros ciclos, que iba disminuyendo conforme el ciclado, llegando a 115.7 mAh/g después de 100 ciclos.

En el 2004, López *et al.* [19], realizaron la síntesis de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  por el método sol-gel, partiendo de n-butóxido de titanio (IV),  $\text{NaOH}$ , 1-butanol y agua destilada, calentando la solución de 55 a 60°C; con un secado posterior por liofilización por 4 días, a -40 °C y 0.12 mbar, obteniendo polvos con una baja cantidad de aglomerados. Realizaron tratamientos térmicos en el rango de 500 a 1100 °C, logrando obtener la fase pura a una temperatura alrededor de 800°C. No realizaron pruebas del material en baterías.

En el 2013, Wang *et al.* [20] sintetizaron barras de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  usando la técnica de micelación inversa, utilizando n-hexano, Tritón X-100 y n-hexanol como fase oleosa y  $\text{NaOH}$  1M como fase acuosa. Añadieron posteriormente tetrabutyl titanato a la solución y la dejaron reaccionar por 5 horas con agitación magnética. Lavaron y centrifugaron con etanol y secaron a 60°C por 12 horas. Una vez seco, el sólido fue sometido a tratamiento térmico a 850°C por 4 horas. El material

obtenido fue probado en baterías, obteniendo una capacidad de 103 mAh/g después de 20 ciclos a una tasa de descarga de 0.1C.

En el 2014, Pal *et al.* [21], sintetizaron la fase derivada de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ; tales como  $\text{Na}_{1.86}\text{Li}_{0.10}\text{K}_{0.04}\text{Ti}_3\text{O}_7$ , por vía estado sólido, utilizando los carbonatos de los metales alcalinos y  $\text{TiO}_2$ , y realizaron un dopaje con  $\text{MnO}_2$ , en porcentajes molares de 0.01 y 1. Utilizaron temperaturas de síntesis de 900°C por 12 horas. Realizaron estudios sobre la conductividad electrónica de los materiales, encontrando que ésta aumentaba al realizar el dopaje con Mn.

En el 2014, Yang *et al.* [22], sintetizaron nanotubos de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  con una estructura tridimensional en forma de telaraña, mediante el método hidrotermal, creciéndolos sobre hojuelas de titanio. Utilizaron el compuesto obtenido directamente como electrodo en una batería de ion sodio, obteniendo una capacidad específica de 107 mAh/g después de 400 ciclos a una tasa de descarga de 0.1 C.

En el año 2000, Machida *et al.* [23], reportaron la síntesis de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y sustitución parcial con Mn, Fe, Co, Ni, y Cu, mediante estado sólido a 800°C por 30 h, utilizando como precursores  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , y el óxido correspondiente del metal de transición. Realizaron pruebas de área específica, así como de evolución de hidrógeno, observando que el compuesto dopado con Mn presentó los mejores resultados. Además, reportan, que se puede dopar al  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  con hasta  $x= 0.3$  en composición sin modificar la estructura del material.



### **1.2.1 Hipótesis**

El  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  dopado con Mn presenta mejores propiedades electroquímicas que el material sin dopar, en cuanto a ciclabilidad y capacidad específica; al ser utilizado como ánodo en baterías de ion sodio.

### **1.2.2 Objetivo general**

Obtener el compuesto  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  dopado con Mn por reacción en estado sólido, caracterizar los materiales y determinar su capacidad específica al emplearlos como ánodo en baterías de ion sodio.

### **1.2.3 Objetivos específicos**

- Sintetizar  $\text{Na}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$  a distintas composiciones mediante el método en estado sólido
- Caracterizar las fases cristalinas obtenidas mediante difracción de rayos X en polvos (XRD).
- Determinar la morfología y composición elemental de los materiales mediante microscopia electrónica de barrido con detector de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDXS).
- Analizar los materiales sintetizados mediante Espectroscopía Raman (Raman), con la finalidad de estudiar los tipos de enlaces presentes.

- Analizar los estados de oxidación presentes en los materiales mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos- X (XPS).
- Analizar los fenómenos electroquímicos por medio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).
- Evaluar el comportamiento de los materiales sintetizados como ánodos en baterías de ion sodio, mediante experimentos galvanostáticos de carga-descarga.

## **CAPÍTULO II**

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

Durante esta investigación se llevó a cabo la síntesis de  $\text{Na}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$  ( $x=0$ , 0.05 y 0.1) para su aplicación como ánodo en baterías de ion sodio. La metodología experimental llevada a cabo consistió en 3 etapas: la primera fue la síntesis de los materiales de interés para la investigación por medio de síntesis en estado sólido. La segunda fase comprendió la caracterización morfológica, estructural y química de los materiales obtenidos, por medio de difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS), así como espectroscopía Raman.

Finalmente, se evaluaron las propiedades electroquímicas y comportamiento anódico en baterías de ion sodio, de los compuestos sintetizados, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), voltamperometría cíclica (CV) y ciclados galvanostáticos

## **2.1 Síntesis de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$**

Se preparó una mezcla de los precursores  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.9% Sigma-Aldrich),  $\text{TiO}_2$  (99.9% Sigma-Aldrich) y  $\text{MnCO}_3$  (99.9% Sigma-Aldrich) en proporciones molares 1:3 para el caso de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y 1:2.95:0.05 y 1:2.90:0.1 respectivamente, para los materiales dopados con Mn. Los polvos fueron mezclados y homogenizados en un mortero de ágata con ayuda de un poco de acetona. Una vez homogenizadas, las mezclas fueron transferidas a crisoles de Pt, para posteriormente ser colocados dentro de una mufla donde fueron tratados térmicamente. Las condiciones de síntesis de los compuestos fueron 800 °C por 12 h en atmósfera de aire. Al final del tratamiento térmico, los productos de reacción fueron homogenizados nuevamente en mortero para proceder a su caracterización. El material y equipo utilizado se localiza en el Laboratorio de Materiales II: Almacenamiento y Conversión de Energía, EGC, FCQ, UANL.

## **2.2 Técnicas de caracterización**

### **2.2.1 Difracción de rayos-X**

La difracción de rayos-X es una de las más potentes y utilizadas técnicas no destructivas para el análisis estructural de una gran variedad de materiales. Se utiliza ampliamente en ciencia y tecnología para la determinación de fases presentes en un material, la determinación de su celda unitaria cristalográfica y su estructura cristalina. El fenómeno de difracción tiene lugar cuando se hace incidir un haz de rayos-X monocromático sobre un material cristalino, se produce

la dispersión coherente de dicho haz con una interferencia constructiva entre planos paralelos, de forma que la diferencia de caminos recorridos por dos haces es  $n$  veces la longitud de onda del haz; la condición para la difracción de rayos-X en un cristal viene determinada por la ley de Bragg (Ecuación 2).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde  $d$  es la distancia interplanar entre los planos de átomos,  $\theta$  es el ángulo de incidencia y  $n$  es un múltiplo entero de la longitud de onda  $\lambda$  [24].

El análisis de las fases cristalinas presentes en los materiales sintetizados fue realizado por difracción de rayos-X en polvos. Se utilizó un difractómetro de Rayos-X marca Bruker modelo D2 Phaser (Figura 4) con radiación de un tubo de rayos-X de Cu K $\alpha$  y longitud de onda  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . Los difractogramas fueron registrados en un intervalo de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $90^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.05^\circ$  y un tiempo de paso de 0.5 s, utilizando como comparación la base de datos PDF2-ICDD 2013 (Powder Diffraction File, International Center of Diffraction Data) y el software DIFFRAC.EVA para identificar las fases cristalinas presentes. El equipo utilizado se encuentra en el Laboratorio de Materiales II: Almacenamiento y Conversión de Energía, EGC, FCQ, UANL.



Figura 4 Difractómetro marca Bruker modelo D2 Phaser

### 2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido es una técnica utilizada para proveer una imagen topográfica de muestras no tan delgadas, generalmente en el intervalo de 10 a 50 micras. No obstante, el haz de electrones incidente no se queda solamente en la superficie, sino que además interactúa con algunas zonas del interior de la muestra. De esta manera, el microscopio electrónico de barrido puede proveer una imagen superficial de la muestra.

A diferencia de un microscopio óptico, la microscopía electrónica de barrido no produce una imagen de la superficie del espécimen *per se*; mejor dicho, es un instrumento que escanea la superficie de la muestra. Por lo tanto, la imagen formada por el microscopio electrónico de barrido es principalmente el resultado de la emisión de electrones secundarios desde la superficie de la muestra, generados por la dispersión inelástica del haz incidente con los átomos del

espécimen. Según la Ley de la Conservación de la Energía, cualquier energía perdida del haz primario de electrones que se hace incidir sobre la muestra debe transferirse a los electrones secundarios que despiden los átomos de la muestra.

El haz electrónico que incide en la muestra tiene una profundidad de penetración en el espécimen del orden de un micrómetro según su energía, lo que provoca la emisión de electrones secundarios que “escapan” de la muestra. Las imágenes de esta clase de electrones generan un contraste topográfico de la morfología superficial de una muestra, cómo se puede observar en la Figura 5. Aquéllos con suficiente energía para atravesar la superficie de la muestra llegan al detector; el contraste topográfico debido a la presencia de una superficie irregular se debe a la generación de cantidades desiguales de electrones secundarios expulsados de la muestra.

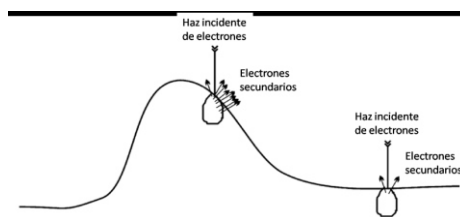


Figura 5. Figura del mapeo topográfico de una superficie mediante el haz incidente de electrones a través de SEM

Una ventaja principal de la microscopia electrónica de barrido radica en la sencilla preparación de la muestra en comparación a otras técnicas como la microscopia electrónica de transmisión; ésta consiste en depositar la muestra encima de una cinta adhesiva de carbono conductor y, en algunos casos donde

la muestra lo requiera, recubrir el espécimen mediante “*sputtering*” con una capa metálica de oro para favorecer la conducción electrónica. Esto previene que el material se cargue, es decir, que haya una acumulación excesiva de electrones sobre la superficie de la muestra, lo cual afectaría drásticamente la capacidad de analizar topográficamente el espécimen. Asimismo, otra ventaja consiste en que no requiere de molienda mecánica significativa que podría destruir la muestra, lo cual permite que la información morfológica y superficial se analicen íntegramente. Esto es de crucial importancia debido a que la mayoría de las reacciones químicas ocurren en la superficie externa y en las paredes porosas dentro de un cristal, por lo que analizar la muestra sin triturar genera información indispensable para estudiar materiales [25,26].

La morfología de los compuestos sintetizados fue observada utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo JEOL JSM 7610F FE-SEM (Laboratorio de Microscopia Electrónica, FCQ) En la Figura 6 se muestra una fotografía del equipo FESEM. Se trabajó con un voltaje de Aceleración de 20kV, y utilizando un aumento en el rango de 3000x a 20000x. Se realizó un análisis simultaneo semicuantitativo mediante el detector acoplado al equipo de energías dispersivas de rayos X, para observar la composición aproximada de los compuestos sintetizados.





Figura 6. Microscopio FE-SEM

### 2.2.3 Espectroscopía de energías dispersivas de rayos-X

En EDXS un área de la muestra es irradiada estáticamente con un haz de electrones finamente enfocado. Los electrones, considerados como partículas, son capaces de quitar electrones de las capas más internas de los átomos con los que interaccionan, dando como resultado la ionización de éstos. En este estado, un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa que está deficiente de un electrón y ocupa el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, en forma de rayos-X, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente y es única para cada elemento [27].

#### **2.2.4 Espectroscopía Raman**

La dispersión es la desviación de la luz de su dirección original. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con un centro de dispersión, dando lugar a la dispersión de la luz incidente. Estas interacciones inducen oscilaciones periódicas en los electrones de las moléculas, produciendo momentos eléctricos oscilantes que emiten radiación en todas las direcciones.

En la Figura 7 se muestra la representación esquemática de dispersión de la luz.

Existen dos tipos básicos de dispersión

- Elástica: Misma frecuencia que la luz incidente, conocida como dispersión Rayleigh.
- Inelástica: Se divide en dos tipos, una que tiene frecuencia más baja (Raman Stokes) y, la que tiene frecuencia más alta (Raman anti-Stokes) que la luz incidente.

La espectroscopia Raman se fundamenta en la dispersión inelástica de la luz, también conocida como dispersión Raman.

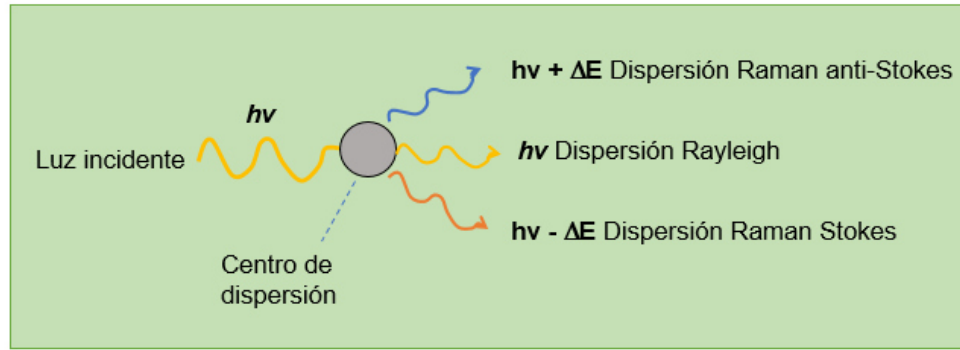


Figura 7. Representación esquemática de la dispersión de la luz. [19]

En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar los electrones a un nivel electrónico de mayor energía, por lo que solo se logra cambiar el estado vibracional de la molécula, como se muestra en la Figura 8.

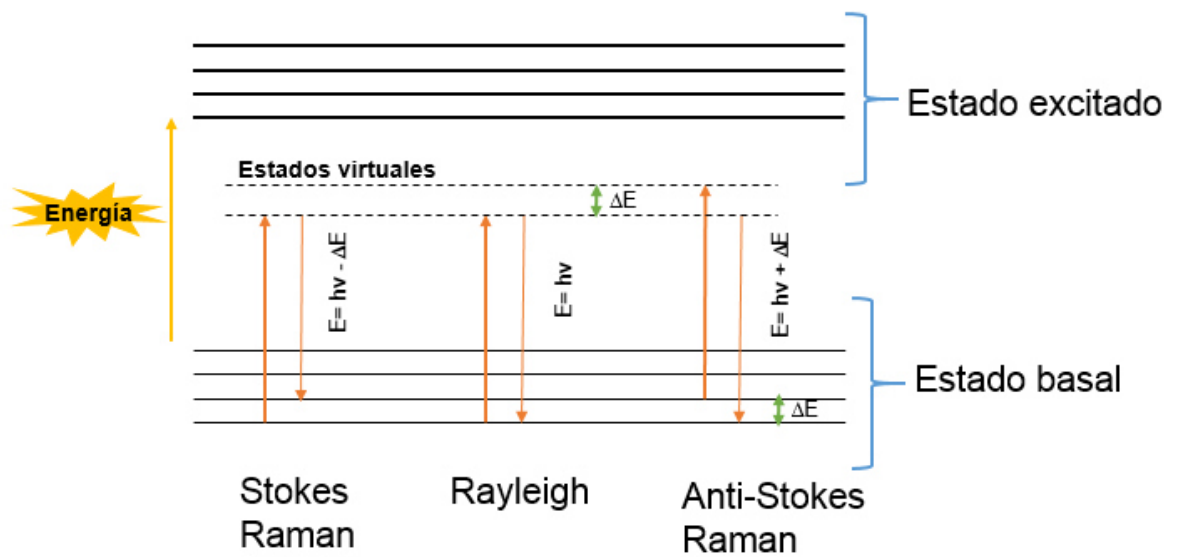


Figura 8. Diagrama energético donde se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia. [19]

Debido a que solo una fracción de los fotones es dispersada inelásticamente, las líneas Raman son muy débiles ( $10^{-6}$  de la intensidad de la línea Rayleigh), por lo que es necesario utilizar un láser de alta densidad energética para facilitar la detección de las señales [28].

El análisis químico realizado por espectroscopía Raman, se realizó utilizando un equipo HORIBA LabRAM HR con un láser de He-Ne con una longitud de onda de 633 nm (Instituto de Física, BUAP). Las muestras fueron colocadas sobre un sustrato de vidrio para ser analizadas. La Figura 9 muestra una imagen del equipo Raman utilizado.



Figura 9 Equipo Raman

### **2.2.5 Espectroscopía fotoelectrones emitidos por rayos X**

En la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS), como lo indica su nombre, los rayos-X causan la emisión de fotoelectrones, provenientes de la excitación de las capas externas e internas de los átomos, pudiendo ser

estos utilizados con la finalidad de investigar la energía de enlace ( $E_B$ ) de los electrones en la muestra.

Las partículas de una muestra son expuestas a una radiación del rango de rayos-X, con una energía definida  $h\nu$ . Si esta energía es lo suficientemente alta, los electrones pueden ser emitidos de la muestra. No solamente se detecta el número de electrones emitidos, sino que también su energía cinética  $E_{kin}$ .  $E_B$  se puede calcular como la diferencia entre la energía del fotón,  $h\nu$ ,  $E_{kin}$  y  $\Phi$ : (Ecuación 3)

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde  $\Phi$  es la función trabajo; un potencial que incluye el potencial superficial de la muestra y una corrección para el punto de referencia de  $E_B$ . Esta última no solamente es característica para cada elemento, sino también para su ambiente electrónico circundante. Por lo que este método puede ser utilizado para investigar cuantitativamente la composición elemental y ambiente químico de una muestra [29].

Para la identificación del estado de oxidación tanto del manganeso como del titanio presentes en el compuesto se recurrió a la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en un equipo Escalab 250Xi en un rango de 100 a 1200 eV con un cañón de compensación de carga. La Figura 10 muestra una imagen del equipo para análisis XPS



*Figura 10 Equipo XPS*

### **2.2.6 Espectroscopía de impedancia electroquímica**

La técnica de espectroscopia de impedancia consiste en perturbar un sistema con una señal sinusoidal de potencial eléctrico y el análisis de una respuesta en corriente de naturaleza sinusoidal, a la misma frecuencia, pero desfasada, como se observa en la Figura 11.

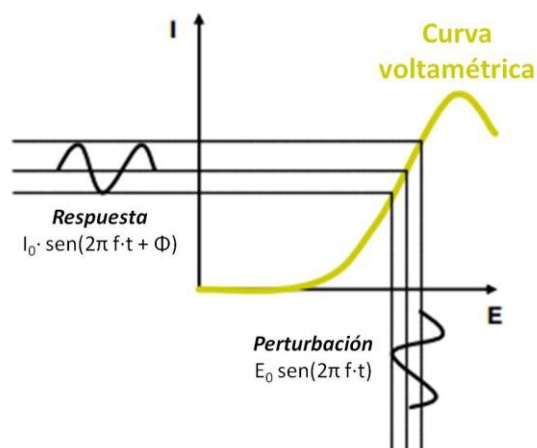


Figura 11 Gráfico I-E de respuesta a una perturbación sinusoidal.

Vista como una cantidad vectorial, esta relación perturbación-respuesta queda determinada por dos parámetros: la razón de amplitudes de las señales de perturbación y de respuesta, que define a la magnitud de la impedancia, y la diferencia de fase entre las mismas, que fija la dirección o ángulo de fase del vector de impedancia [30]. El análisis de la información contenida en las medidas de impedancia se puede realizar a través de diferentes representaciones gráficas. Para los sistemas electroquímicos se emplean principalmente el diagrama de Nyquist y el diagrama de Bode. En la Figura 12 (a) y (b) se pueden observar los diagramas correspondientes. Estos diagramas aprovechan la característica de considerar a la impedancia como un vector, por lo que puede manejarse como un número complejo con componente real e imaginaria, o ser descrito con un módulo y un ángulo de fase, respectivamente [31].

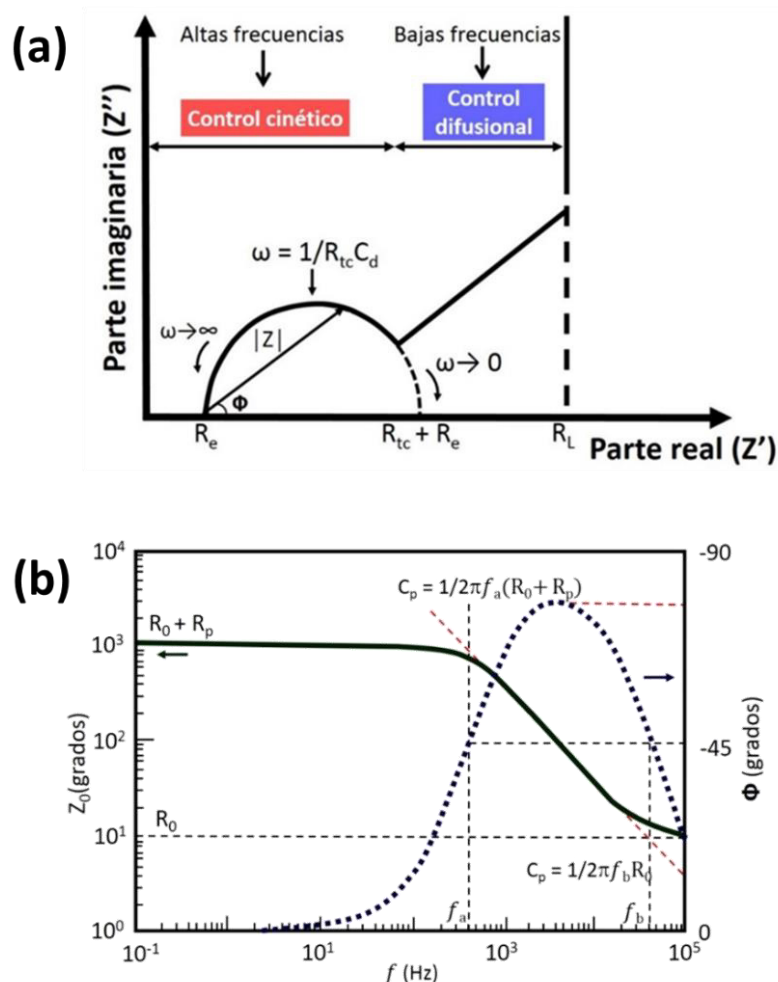


Figura 12 Representación gráfica de mediciones de impedancia. (a) Diagrama de Nyquist y (b) Diagrama de Bode.

El aspecto más atractivo de esta técnica para investigar propiedades eléctricas y electroquímicas de sistemas sólidos y líquidos, es la conexión directa entre el comportamiento de un sistema real y el de un modelo idealizado de circuitos consistentes de componentes eléctricos discretos (resistencias, capacitores, etc.), los cuales reproducen el comportamiento de procesos tales como: la resistencia del electrolito entre los electrodos, la doble capa eléctrica en



la interfase electrodo - disolución o la transferencia de carga durante un proceso farádico [32].

Los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica se llevaron a cabo probando una batería nueva sin previo ciclado, con la finalidad de observar el comportamiento inicial del material, en un equipo Zahner Zennium pro Electrochemical Workstation (Instituto de Física, BUAP) en un intervalo de frecuencia de 100mHz a 500kHz utilizando el voltaje de circuito abierto 2.5 V. Se utilizó el software Ec-Lab con el propósito de modelar un circuito equivalente que permita una interpretación de cada uno de los componentes que contribuyen al comportamiento electroquímico en el sistema.

En la Figura 13 se muestra una imagen del Potenciostato para mediciones de EIS.



*Figura 13. Potenciostato*

### **2.2.7 Ensayos en baterías**

Durante el ciclado galvanostático de baterías, la corriente de carga y descarga comúnmente son expresadas como una velocidad-C, calculada a partir

de la capacidad de la batería. La velocidad-C es una medida de la tasa a la cual una batería es cargada o descargada relativamente a su máxima capacidad. Por ejemplo, una velocidad-C de 1 C significa que la corriente necesaria se aplica o substrahe de la batería para cargar o descargarla completamente en una hora. También es posible utilizar un valor C múltiplo de 1. Generalmente, para la investigación en baterías, es común el usar una velocidad-C de 0.1C, para cargar o descargar una batería en 10 horas. Como la capacidad específica se expresa en Ampere por hora, el cálculo de la corriente necesaria para cargar o descargar una batería es directo [33].

Con la finalidad de evaluar el comportamiento anódico de los materiales preparados, en una batería de ion sodio, se realizaron ciclados galvanostáticos de las baterías ensambladas, en un rango de potencial de 0.01 V a 2.5 V, con la corriente a utilizar dependiendo de la masa de material activo presente en el electrodo de trabajo, y la tasa de descarga deseada. El equipo utilizado fue un sistema analizador de baterías potenciostato/galvanostato marca Neware (battery testing system), el cual se muestra en la Figura 14.



Figura 14. Ciclador de baterías

Posteriormente, se realizan gráficos de capacidad específica contra potencial con los datos obtenidos por el equipo con la finalidad de determinar los parámetros de desempeño de la batería durante el ciclado.

## **2.3 Ensamble de las baterías**

### **2.3.1 Preparación de electrodos**

Se realizó una mezcla en proporción 80:10:10 de material activo sintetizado, carbón conductor y PTFE, homogenizada en mortero de ágata, hasta obtener una consistencia plástica.

Se colocó sobre malla de acero circular, una masa aproximada de 2 mg de material por electrodo a fabricar, y se prensó con la finalidad de depositar el material sobre la malla de acero. Posterior al depósito, los electrodos se introdujeron en un horno a 100 °C por 2 h.

### **2.3.2 Armado del dispositivo**

El armado de las baterías tipo botón CR2032 se realizó dentro de una caja de guantes con atmosfera de argón, con niveles de oxígeno y humedad controlados. Estas medidas fueron necesarias para evitar la oxidación del Na y la descomposición del electrolito de las celdas ensambladas, que afectaría el rendimiento final de esta. El orden de armado del dispositivo se realizó de acuerdo con lo mostrado en la Figura 15.

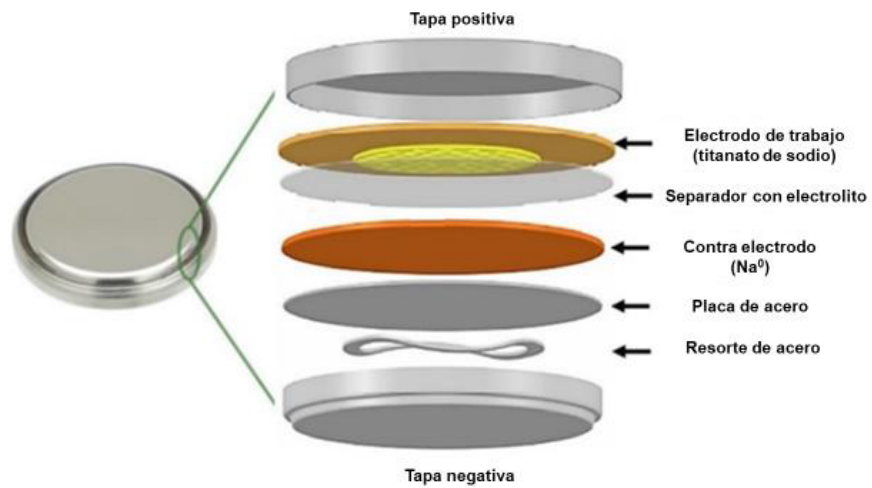


Figura 15. Componentes de las baterías empleadas para las pruebas electroquímicas.

## **CAPÍTULO III**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante este proyecto, así como el análisis y discusión de estos. La información se presenta en 2 secciones principales.

- Síntesis y caracterización estructural, morfológica y química de los materiales de interés obtenidos
- Caracterización electroquímica y desempeño de los materiales al usarse como ánodos en baterías de ion sodio

### 3.1 Caracterización estructural, morfológica y química

Se caracterizaron los productos obtenidos mediante las siguientes técnicas

- Difracción de Rayos-X en polvos
- Microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energías dispersivas de rayos-X
- Espectroscopia Raman
- Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos-X

#### 3.1.1 Difracción de Rayos-X en polvos

En los difractogramas mostrados en la Figura 16 que fueron obtenidos al analizar los productos de reacción, tratados a 800 °C por 12 h, se logró apreciar que todas las muestras presentaron las reflexiones características del compuesto  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  en su fase monoclinica deseada (PDF 2 # 00-031-1329). Sin embargo, se detectó la presencia de una fase secundaria por las pequeñas reflexiones observadas en los difractogramas en ángulos  $2\theta \sim 12$  y  $14^\circ$  pertenecientes a la fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  con estructura monoclinica (PDF-01-077-9461). Esta fase secundaria, también presenta actividad electroquímica con Na.

Con la finalidad de observar los posibles cambios estructurales que podría originar la incorporación de manganeso en los materiales, se decidió analizar el espacio interplanar ( $d$ ) de las 3 reflexiones con mayor intensidad; (001), (101) y

(011), utilizando la ley de Bragg (Ecuación 4) y los ángulos de difracción  $2\theta$  medidos experimentalmente:

$$\frac{n\lambda}{2\sin(\theta)} = d \quad \text{Ecuación 4}$$

En la Tabla 1 se presentan los resultados de las tres composiciones.

Tabla 1. Distancias interplanares observadas para las reflexiones principales de los materiales sintetizados con distintas cantidades de Mn.

Plano	X=0		X=0.05		X=0.1	
	$2\theta$	d (Å)	$2\theta$	d (Å)	$2\theta$	d (Å)
(001)	10.55	8.39	10.60	8.36	10.57	8.38
(101)	15.87	5.58	15.89	5.57	15.87	5.58
(011)	25.72	3.46	25.75	3.45	25.72	3.46

No se observó un desplazamiento aparente en la posición de las reflexiones por la incorporación de Manganeso.

Para el material sintetizado con X=0.05, se logra observar una disminución en la distancia interplanar, lo que se puede atribuir a la sustitución preferencial de algunos iones  $\text{Ti}^{4+}$  por iones  $\text{Mn}^{3+}$  [34], al poseer este último un menor radio iónico ( $\text{Ti}^{4+}$  0.605 vs  $\text{Mn}^{3+}$  0.58 Å), así como una carga menor, se genera una contracción en la estructura por la generación de vacancias al sustituir cada ion  $\text{Mn}^{3+}$  dos iones  $\text{O}^{2-}$ , un rearrreglo de la estructura de los átomos de oxígeno circundantes de geometría octaédrica a tetragonal ( $\text{TiO}_6 \rightarrow \text{MnO}_4$ ), así como un incremento en la conductividad electrónica debida a la presencia de vacancias de  $\text{O}^{2-}$ . Sin embargo, para el material con X=0.1, se logra observar un incremento

en la distancia interplanar con respecto al material mencionado anteriormente, esto debido a que, se podría alcanzar un límite en el cual el  $\text{Ti}^{4+}$  puede ser sustituido por  $\text{Mn}^{3+}$  [34]. Si se incorporara una mayor cantidad de Mn, este podría sustituir una porción de los iones  $\text{Na}^+$ , contribuyendo a una disminución de la capacidad específica al usar este material como ánodo en una batería.



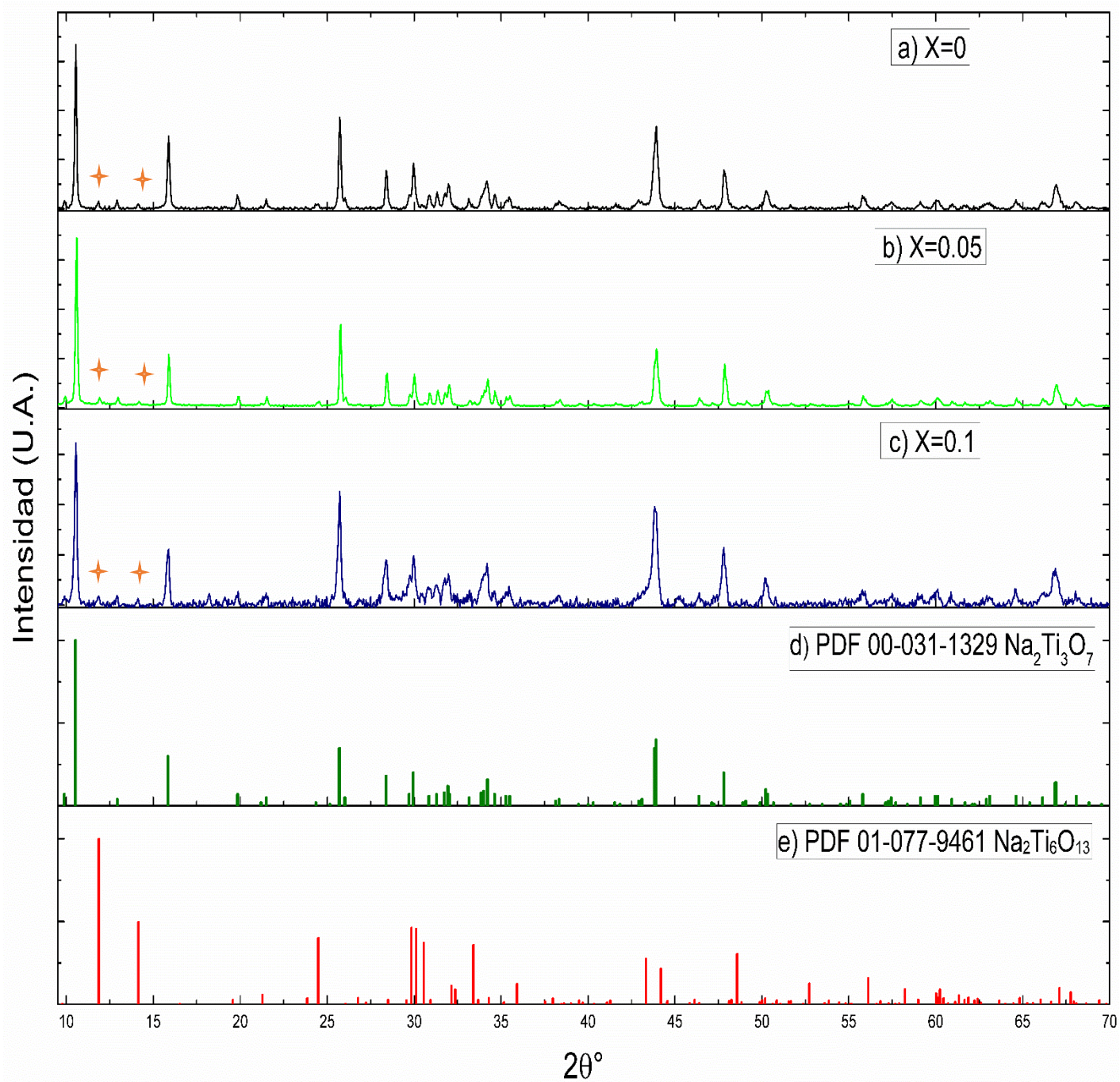


Figura 16. Patrones de DRX para los materiales sintetizados con  $X_{\text{Mn}}$ : a) 0, b) 0.05, c) 0.1, d)  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , e)

$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Con respecto a la fase secundaria presente,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , marcada con una estrella en los difractogramas de los materiales sintetizados, esta ve favorecida su formación por reacción en estado sólido, al trabajar con un exceso de  $\text{TiO}_2$ , o una mayor temperatura. De acuerdo con la literatura [34], esta fase secundaria presenta mejores propiedades en cuanto a ciclabilidad en baterías, por lo que su presencia como impureza no impacta de manera negativa a las propiedades de los materiales sintetizados.

Además, se logró apreciar un ligero ensanchamiento en las señales de difracción con el incremento en la cantidad de Mn. El ancho de las señales a la mitad de su altura nos da una idea aproximada del tamaño de cristalito. El tamaño de los cristalitos (D) se determinó utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación 5)

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación 5}$$

En donde, D representa el tamaño de cristalito en nanómetros, K es el factor de forma cuyo valor depende de la geometría de la partícula,  $\lambda$  es la longitud de onda en nanómetros;  $\beta$  es el ancho de pico sobre la escala  $2\theta$  a su altura media, en radianes; y  $\theta$  es el ángulo de Bragg en grados.

En la Tabla 2 se observan los tamaños de cristalito calculados, a partir de la reflexión provocada por el plano (001) a  $2\theta=10.55^\circ$ . Se muestra un incremento

en el tamaño de los cristalitos conforme se incrementa la cantidad de manganeso en los materiales.

Tabla 2. Tamaño de cristalito para los materiales sintetizados calculados por medio de la ecuación de Scherrer

Material	Tamaño de cristalito promedio (nm)
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , $X_{\text{Mn}}=0$	64.13
$\text{Na}_2\text{Ti}_{2.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_7$ , $X_{\text{Mn}}=0.05$	58.71
$\text{Na}_2\text{Ti}_{2.90}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_7$ , $X_{\text{Mn}}=0.1$	47.64

A medida que aumenta el ensanchamiento en una señal de difracción, disminuye el tamaño de cristalito en la muestra.

### 3.1.2 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 17 a), muestra las imágenes SEM correspondientes al material sin dopaje de Mn, b) los materiales con  $X_{\text{Mn}}=0.05$  y c) corresponde a los materiales con  $X_{\text{Mn}}=0.1$ . Se observó la formación de aglomerados con morfología tipo barra y tipo listón, con una longitud promedio de 500 nm. De acuerdo con la literatura [35], este tipo de morfología es el típicamente obtenido por reacción en estado sólido. Al poseer una morfología elongada, esta puede favorecer la conductividad iónica al usarse como electrodo en una BIS.

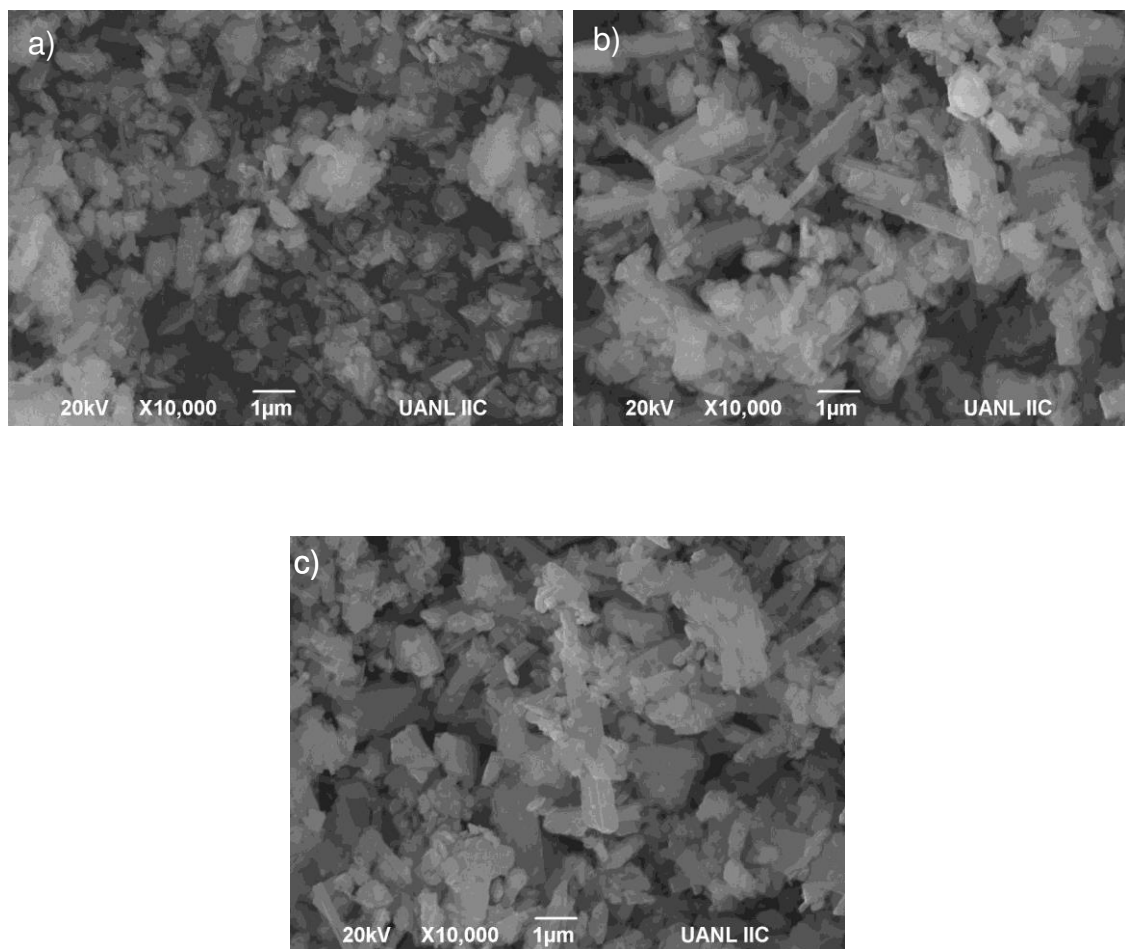


Figura 17. Imágenes de SEM para los materiales sintetizados con  $X_{Mn}$ : a) 0, b) 0.05, c)

0.1

### 3.1.3 Espectroscopía de energías dispersivas de rayos X

En la Figura 18 se muestra la imagen SEM y el análisis químico, espectro EDXS para el material sin dopar.

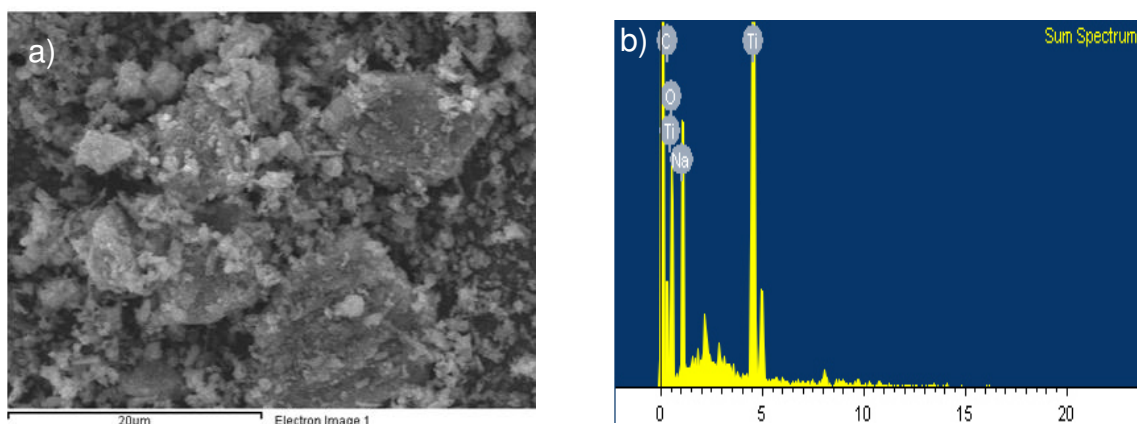


Figura 18. a) Zona analizada por EDXS para el material con  $X_{Mn}=0$ . b) Espectro EDXS correspondiente

Tabla3 Porcentaje Atómico y en masa para  $Na_2Ti_3O_7$

Elemento	%Peso	%Atómico	%Peso	%Atómico
	teórico	teórico	real	real
Na	15.22	16.67	15.32	16.76
Ti	47.68	25.00	47.62	24.95
O	37.10	58.33	37.08	58.29
Total	100		100	

En cuanto al análisis elemental realizado al material con  $X_{Mn}=0$ , se observa una relación atómica muy cercana a la teórica mostrada en la Tabla 3. En el

espectro de EDX (Figura 18), se observa una señal atribuida al carbón, esta debida a que el sustrato utilizado para medir la muestra fue cinta de grafito.

A pesar de la técnica de difracción de rayos-X mostró la presencia de una fase secundaria ( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ), mediante SEM-EDXS no fue posible detectar regiones con la presencia de dicha fase.

En la Figura 19 se muestra la imagen SEM y el análisis químico, espectro EDXS para el material dopado con  $X_{\text{Mn}}=0.1$ .

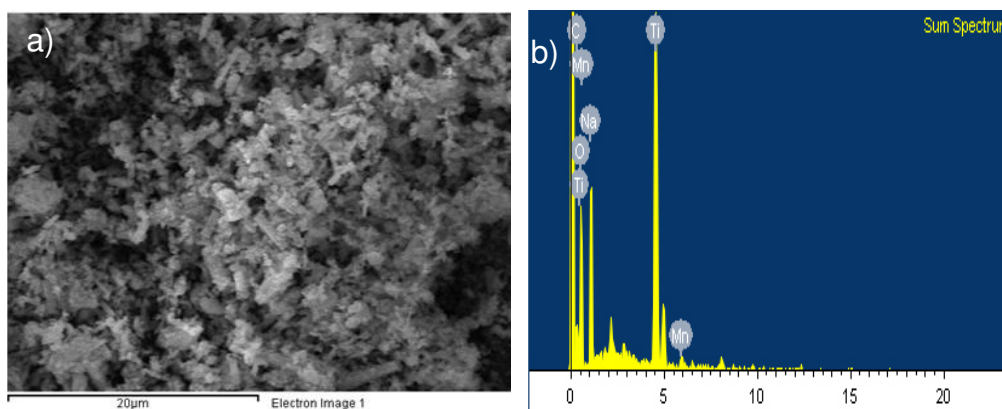


Figura 19. a) Zona analizada por EDXS para el material con  $X_{\text{Mn}}=0.1$ . b) Espectro EDXS correspondiente

Tabla 4 Porcentaje Atómico y en masa para  $\text{Na}_2\text{Ti}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_7$

Elemento	%Peso teórico	%Atómico teórico	%Peso real	% Atómico real
Na	15.20	16.67	15.37	16.74
Ti	45.99	24.17	46.24	24.15
Mn	1.82	0.83	1.90	0.88
O	37.00	58.33	36.48	58.24
Total			100	100

Para el material sintetizado con  $X_{Mn}=0.1$ , se logró apreciar la presencia de Mn en el espectro de EDX (Figura 19b), así como un porcentaje atómico cercano a lo esperado teóricamente (Tabla 4) para la composición sintetizada.

#### **3.1.4 Espectroscopía Raman**

En la Figura 20, se presentan los espectros Raman de los materiales preparados dopados con distintas cantidades de Mn y sin dopaje. Para los compuestos dopados los espectros obtenidos corresponden con lo reportado en la literatura para  $Na_2Ti_3O_7$  [35], sin embargo, para el compuesto sin dopaje, se observan señales adicionales, alrededor de  $275\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas a las señales de mayor intensidad para  $Na_2Ti_3O_{13}$  [36]. Aparentemente, la adición del dopante favorece la obtención de una fase de mayor pureza. Se puede observar, con el incremento de dopante, un corrimiento general de las señales hacia el rojo, así como una disminución en su intensidad. Esto, se atribuye, a que la presencia de Mn en la estructura genera vacancias de iones  $O^{2-}$  [34], afectando los modos vibracionales de los enlaces Ti-O, al ser el Mn, de un tamaño menor, por lo que la longitud de estos enlaces se ve reducido, provocando así también, el acercamiento de las capas Ti-Ti observado en DRX.

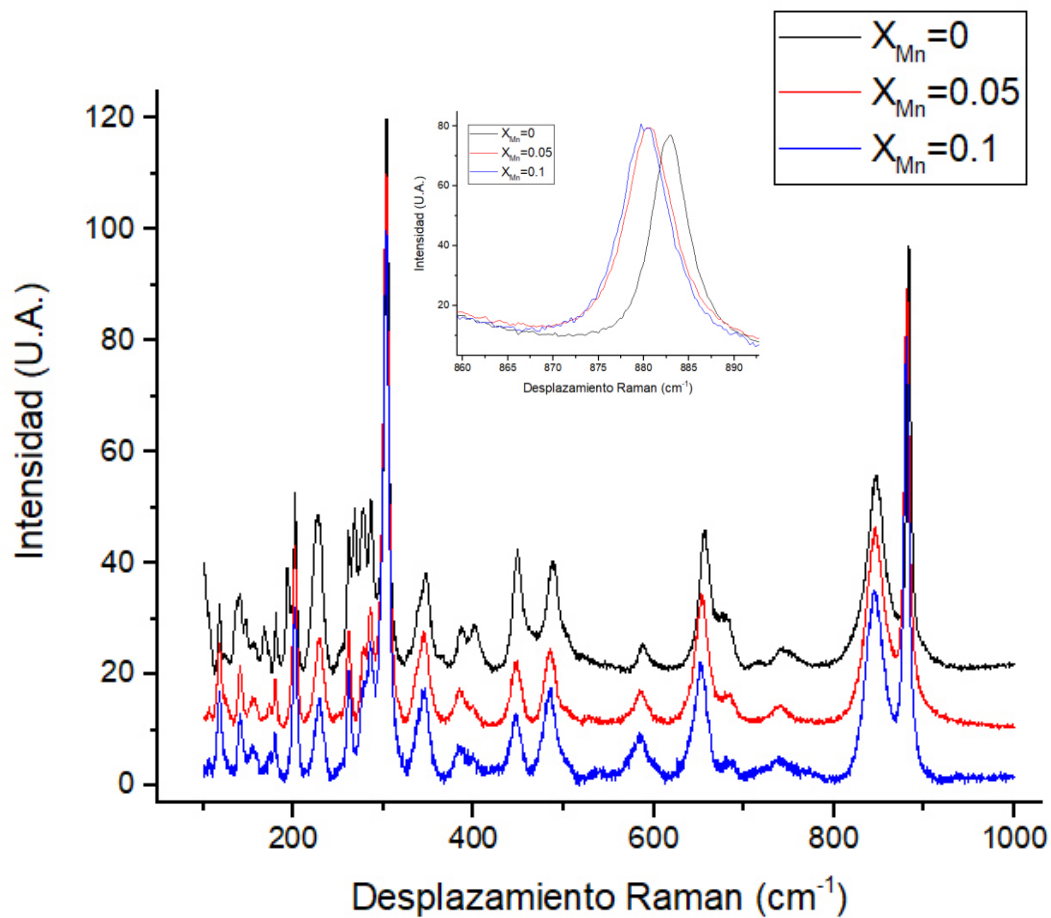


Figura 20. Espectros Raman de los materiales sintetizados con distintas concentraciones de Mn a)  $X_{Mn}=0$ , b)  $X_{Mn}=0.05$ , c)  $X_{Mn}=0.1$

### 3.1.5 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

En el espectro completo del material  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  con  $X_{Mn}=0.05$  (Figura 21), se pueden observar las energías de enlace correspondientes al Ti 2p, Mn 2p, O 1s y Na 1s.



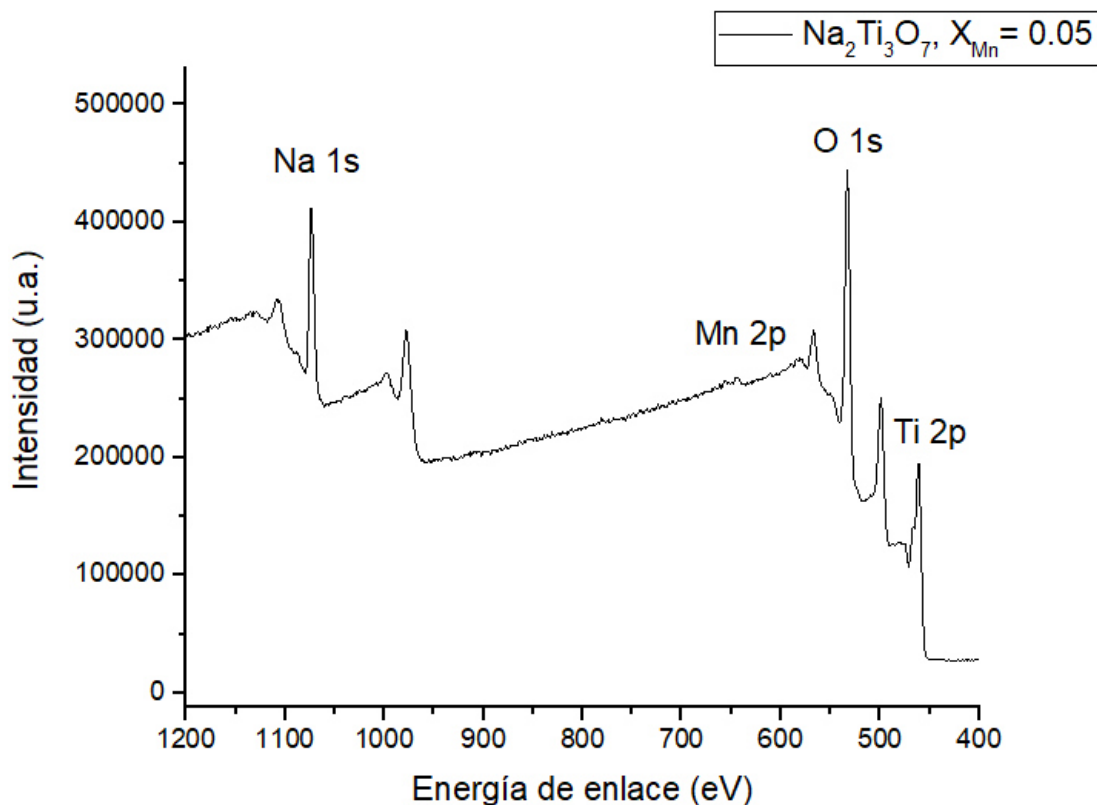


Figura 21. Espectro de XPS del compuesto  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  con  $X_{\text{Mn}}=0.05$

En la Figura 22 se observa el área del espectro que corresponde a las energías de enlace del titanio a 458 y 462.2 eV para Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente.

Se observa una disminución de la energía de enlace para la señal correspondiente a Ti 2p<sub>1/2</sub> con respecto a lo reportado en literatura [37], lo que podría indicar la presencia de una valencia mixta de Ti <sup>4+</sup> y Ti <sup>3+</sup> debido a la introducción de Mn. Mientras que en la Figura 23, se observa el área correspondiente a las energías de enlace del Mn 2p, localizadas a 644.7 y 656.1 eV, pertenecientes a Mn 2p<sub>3/2</sub> y Mn 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente. De acuerdo con lo reportado en literatura, estas señales se asignan al Mn<sup>3+</sup>. [38]

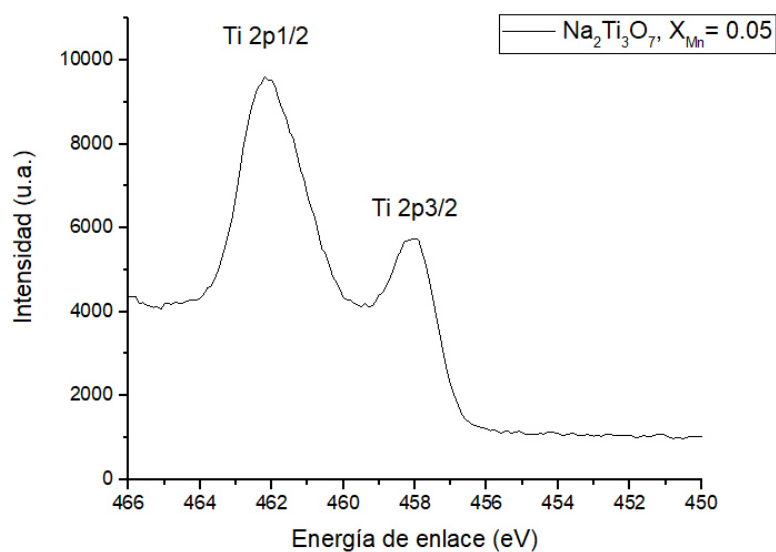


Figura 22. Espectro de XPS del compuesto  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  con  $X_{\text{Mn}}=0.05$  para la región de Ti 2p

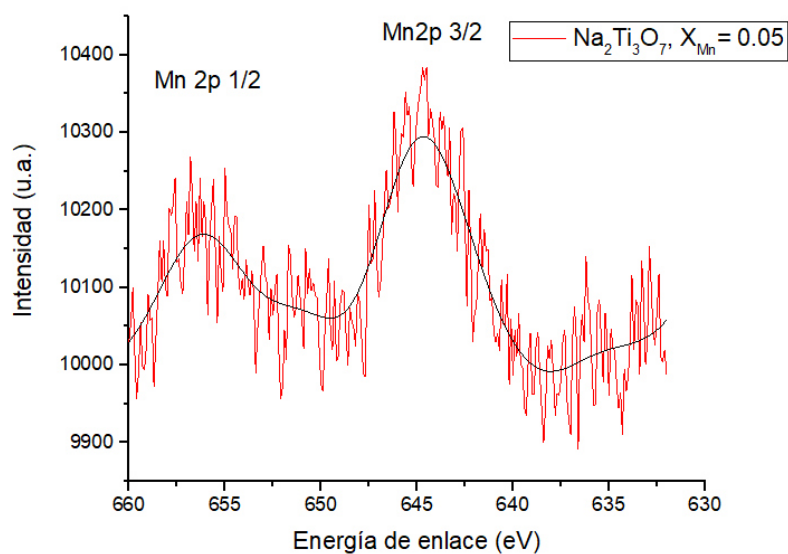


Figura 23. Espectro de XPS del compuesto  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  con  $X_{\text{Mn}}=0.05$  para la región de Mn 2p, original y suavizado.

Se muestra en la Figura 24, el área correspondiente al O 1s, se pueden observar dos señales a 530 y 533 eV. La señal presente a 530 eV corresponde al oxígeno enlazado al Ti en la red de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , mientras que la señal presente

a 533 eV corresponde a la presencia de iones  $O^{2-}$ , así como vacancias de oxígeno. [39]

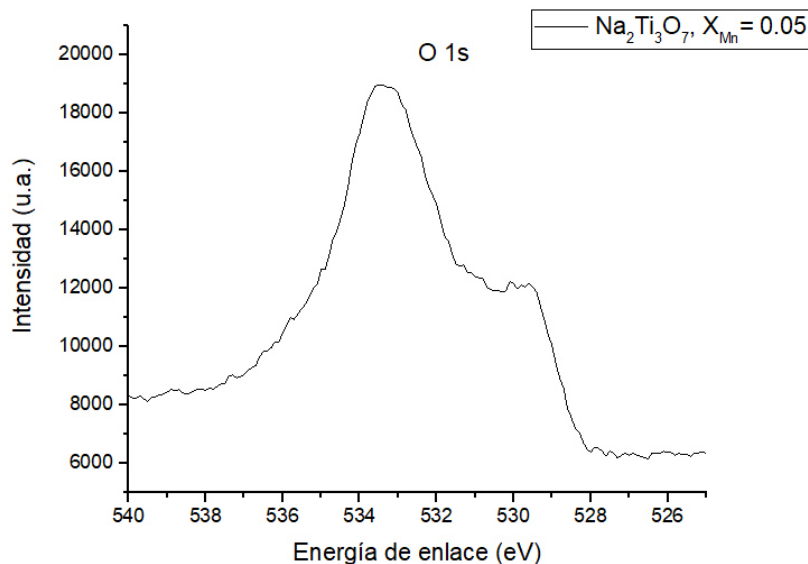


Figura 24. Espectro de XPS del compuesto  $Na_2Ti_3O_7$  con  $X_{Mn}=0.05$  para la región de O 1s.

En la Figura 25, se reporta el espectro XPS correspondiente al área de Na 1s. Se observan 2 señales traslapadas, una, a 1072 eV correspondiente al Na, enlazado a O en  $Na_2Ti_3O_7$  [39], y otra, a 1075 eV, correspondiente a la transición LMM del titanio, por emisión de electrones Auger. [40]

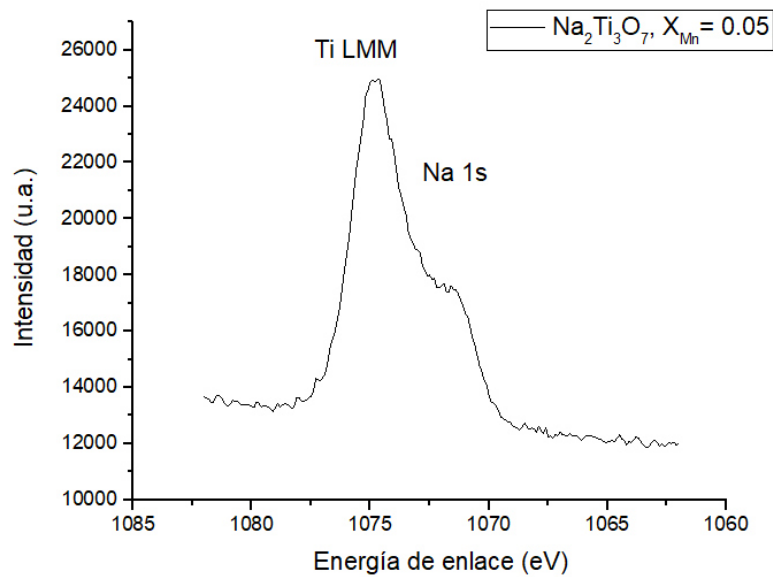


Figura 25. Espectro de XPS del compuesto  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  con  $X_{\text{Mn}}=0.05$  para la región de O 1s.

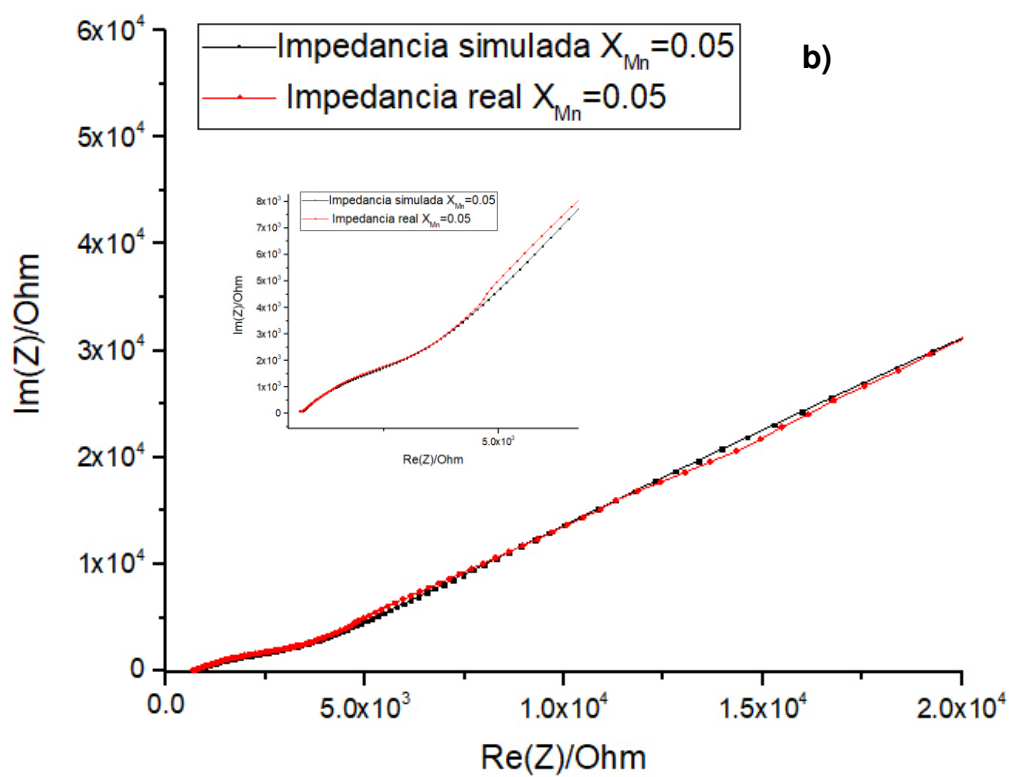
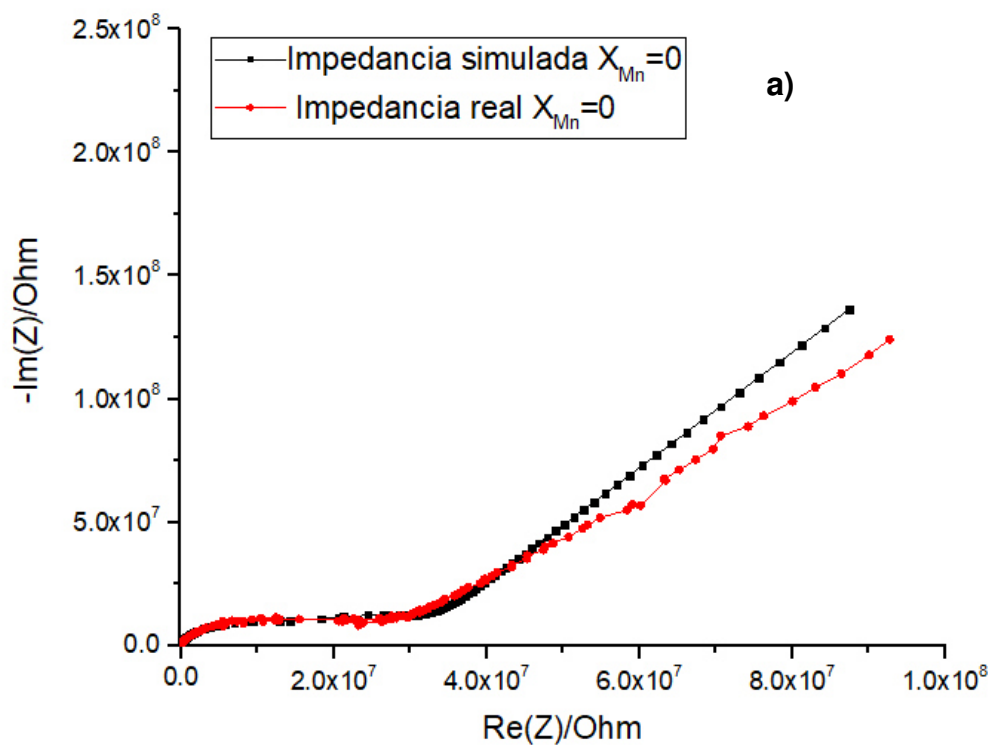
### 3.2 Caracterización electroquímica y desempeño de los materiales en baterías de ion sodio

La caracterización electroquímica de los materiales se llevó a cabo por medio de espectroscopia de impedancia, así como de voltamperometría cíclica. Estos análisis fueron realizados con la finalidad de estudiar los fenómenos electroquímicos que se llevan a cabo en la batería, en los procesos de intercalación.

La evaluación del desempeño anódico de los materiales sintetizados en una batería de ion sodio, se realizó mediante el armado de celdas tipo botón

### **3.2.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica**

En la Figura 26, se observan los diagramas de Nyquist que fueron obtenidos mediante el armado de baterías utilizando los 3 distintos materiales sintetizados. Para el material preparado sin dopar, se observa la mayor impedancia de los tres materiales, disminuyendo esta a medida que se incrementa la cantidad de Mn añadido como dopante. Una mayor impedancia, dificulta los procesos de transferencia de carga dentro de la batería, lo que impactaría negativamente en su desempeño. En todos los espectros se observa un comportamiento similar: dos semicírculos traslapados en la zona de altas frecuencias, y una línea recta con un ángulo aproximado de  $45^\circ$  en la zona de bajas frecuencias. Los sistemas fueron ajustados al circuito equivalente mostrado en la Figura 27.



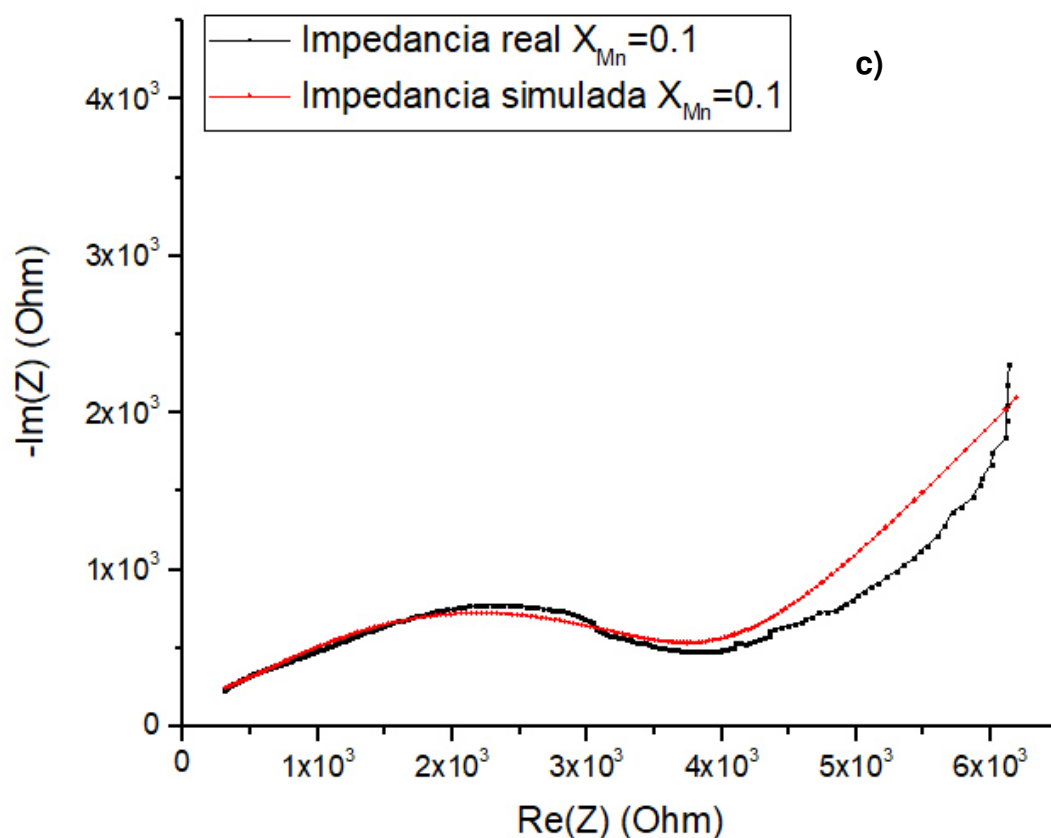


Figura 26 Diagramas de Nyquist para los materiales sintetizados con distintas concentraciones de Mn a)  $X_{Mn}=0$ , b)  $X_{Mn}=0.05$ , c)  $X_{Mn}=0.1$

El circuito equivalente que se propuso, está compuesto por una resistencia en serie inicial atribuida al contacto eléctrico, que se observa en los diagramas de Nyquist como un punto lejos del origen. Una resistencia en paralelo con un elemento de fase constante, atribuido a la transferencia de carga en la interfaz electrodo – electrolito, y observado como un semicírculo a altas frecuencias. Y otro para la resistencia – elemento de fase constante, atribuido a la resistencia del electrolito, observado como el segundo semicírculo, además de un elemento de impedancia de Warburg, que se observa como una línea recta a bajas frecuencias, atribuida a la difusión de los iones sodio en el electrodo. En la Tabla

5 se muestran los valores de resistencia obtenidos por el ajuste de los datos de impedancia, así como la calidad del ajuste del modelo a los datos reales.

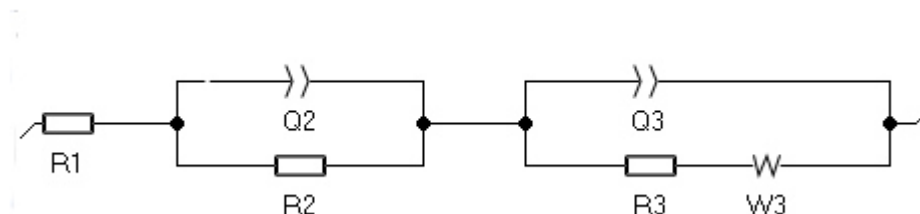


Figura 27 Circuito equivalente propuesto para las baterías construidas con los materiales sintetizados.

Tabla 5 Valores de resistencia obtenidos por el ajuste de los datos de impedancia al modelo del circuito equivalente propuesto mediante el software EC-Lab

Material	Ajuste del circuito propuesto ( $\chi^2$ )	R1	R2	R3
$X_{Mn}=0$	0.6068	1900	$2.2 \times 10^7$	$2.8 \times 10^6$
$X_{Mn}=0.05$	0.0217	35	$5.3 \times 10^3$	$9.1 \times 10^5$
$X_{Mn}=0.1$	0.1169	24	$5 \times 10^3$	$2.7 \times 10^4$

Se observó una disminución tanto de la resistencia atribuida al electrodo, como a la difusión de los iones  $Na^+$ , con la incorporación del Mn. Siendo el material con la mayor cantidad de Mn, el que presenta la menor resistencia, lo que es favorable para el desempeño de la batería.

### 3.2.2 Voltamperometría cíclica

El comportamiento redox de las baterías armadas con los materiales sintetizados fue estudiado por medio de voltamperometría cíclica. La Figura 28 muestra los voltamperogramas obtenidos a una velocidad de barrido de 0.2 mV/s, desde 0.02 V hasta 2.5 V. En la Figura se observa un pico anódico cerca de 1.65 V, que se atribuye a la oxidación de  $Ti^{3+}$  a  $Ti^{4+}$  y la extracción de sodio.



Alrededor de 1.57 V, se observa un pico catódico, correspondiente a la reducción del  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$ , así como la inserción de sodio.

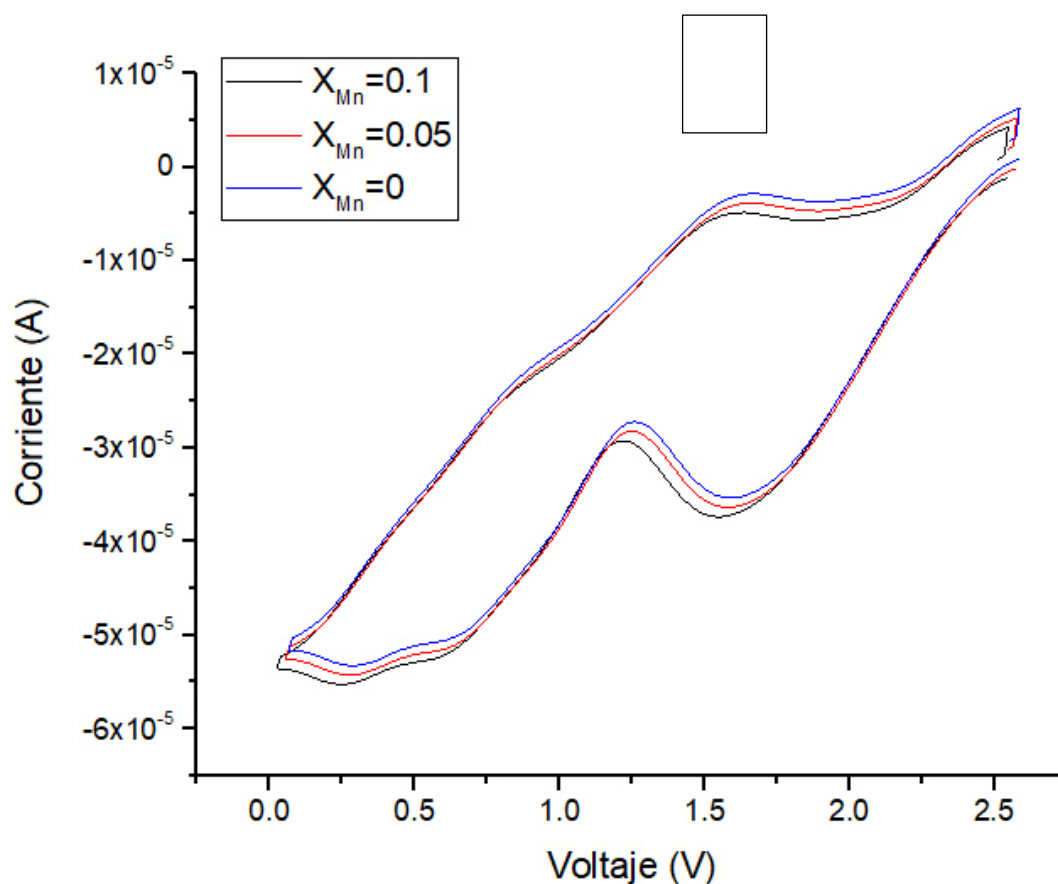


Figura 28. Voltamperogramas de las baterías armadas con los materiales sintetizados.

### 3.2.3 Ensayos en baterías

En la Figura 29, se muestran las curvas de carga – descarga, para la batería armada con el compuesto sin dopaje. Se observa una diferencia en la capacidad de carga (133 mAh/g) y descarga (170mAh/g) en todos los ciclos realizados, de alrededor del 25%, pudiendo atribuirse esto a un flujo de corriente que no está siendo aprovechado por la batería, por lo que se toma la menor capacidad como

la real, siendo la de carga en este caso, ya que esta sería la aprovechada en un dispositivo real. Se observa una capacidad inicial de carga 133 mAh/g, disminuyendo hasta 83mAh/g, al realizar 10 ciclos en la batería, presentando un 63.84% de retención de carga después de este número de ciclos, por lo que su ciclabilidad es considerada pobre. En el primer ciclo de descarga, se observa un evento adicional a 1.3V, pudiendo deberse a la formación de una interfaz superficial en el electrodo, que impacta sobre la capacidad de carga y descarga en los ciclos posteriores ya que pasiva la superficie del electrodo, impidiendo la transferencia libre de los iones sodio, sin embargo, esto es lo esperado al utilizar dispositivos como los armados en este trabajo[].

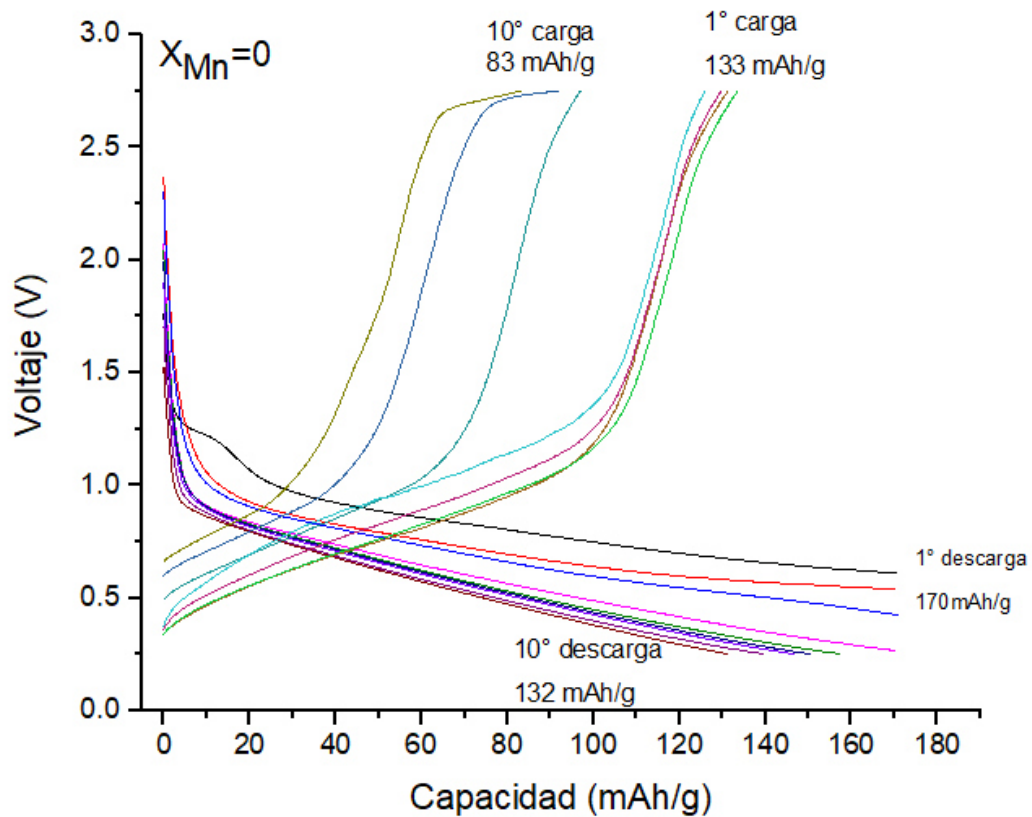


Figura 29 Ciclos de carga y descarga para la batería armada con el material  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  con  $X_{\text{Mn}}=0$

Para la batería armada con el compuesto con  $X_{Mn}=0.05$ , en la Figura 30 se muestran las curvas de carga-descarga obtenidas. Se observa una capacidad inicial de descarga mayor a la capacidad teórica del material sin dopaje (178mAh/g). La primera descarga reversible presenta una capacidad de 163 mAh/g, y una capacidad de carga de 143 mAh/g, teniendo una diferencia del 12.27%, además de una retención de carga del 88.11% después de 10 ciclos, estando aun en parámetros (retención de capacidad > 80%) en los que la batería se considera con vida útil. Se observa un mejor comportamiento en cuanto a ciclabilidad y capacidad específica en comparación con el material sin dopaje.

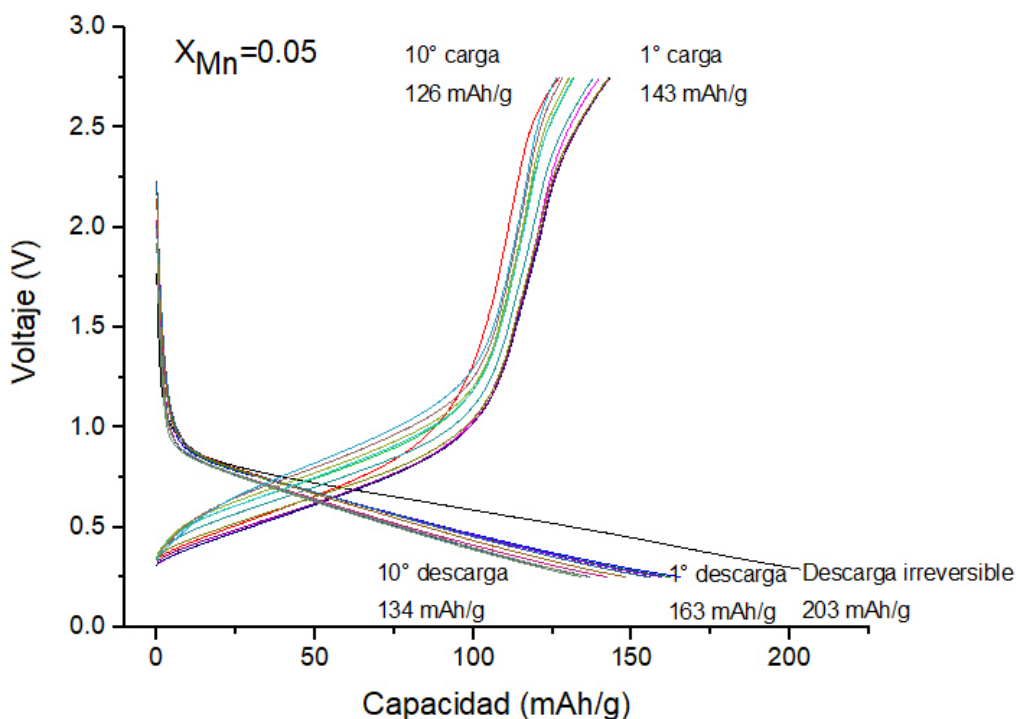


Figura 30 Ciclos de carga y descarga para la batería armada con el material  $Na_2Ti_3O_7$  con  $X_{Mn}=0.05$

En la Figura 31, se muestran las curvas de carga y descarga para la batería armada con el material  $X_{Mn}=0.1$ . Presenta un comportamiento similar en cuanto al compuesto con  $X_{Mn}=0.05$ , con una capacidad inicial de descarga (180 mAh/g) mayor a la capacidad teórica del material sin dopaje (178mAh/g). Aunque, presenta una pobre ciclabilidad y retención de carga, con un 79.8% de retención, en el quinto ciclo, por lo que se decidió detener el ciclado. Además de capacidades tanto de carga y descarga inferiores a las mostradas por la batería armada con el material  $X_{Mn}=0.05$ . Esto puede deberse, a que al incrementar la cantidad de Mn utilizado como dopante, este no solo sustituya al  $Ti^{4+}$ , sino que, sustituya iones  $Na^{+}$  [34], y esto impacta en gran medida en la ciclabilidad de la batería, al no poder ser intercalado reversiblemente el Mn como el  $Na^{+}$  puede en este material.

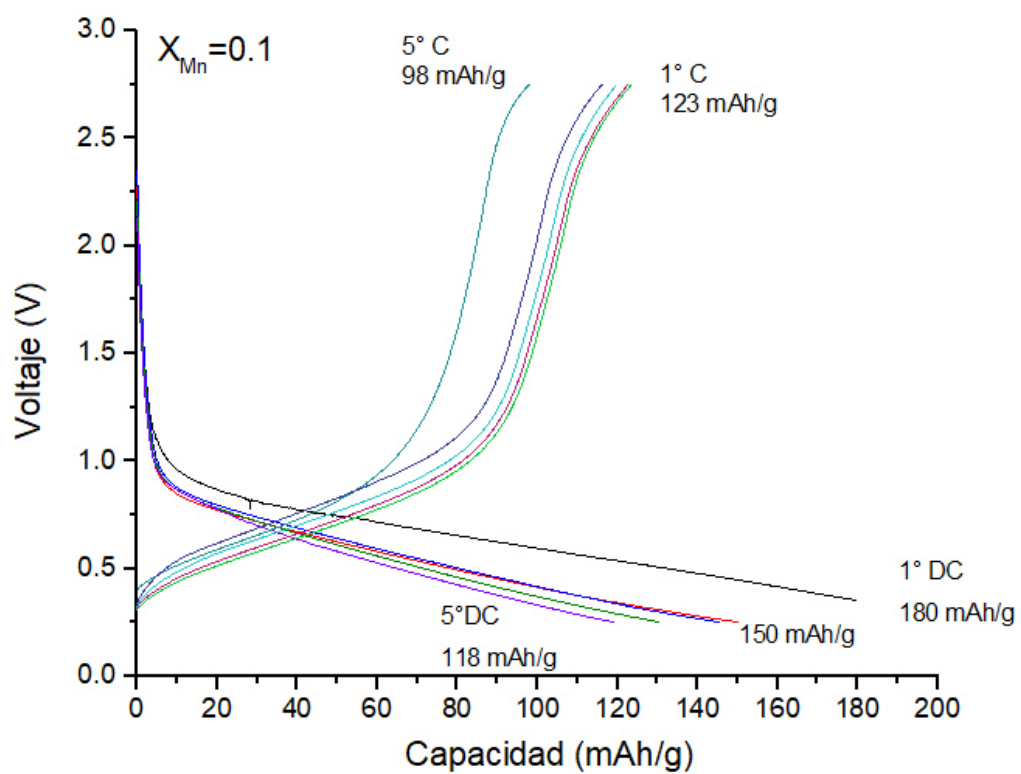


Figura 31 Ciclos de carga y descarga para la batería armada con el material  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  con  $X_{\text{Mn}}=0.1$

## CAPÍTULO IV

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 4.1 Conclusiones

En el presente trabajo se logró la síntesis de  $\text{Na}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$  ( $x=0, 0.05$  y  $0.1$ ) por vía estado sólido, con la finalidad de evaluar su desempeño como ánodo en baterías de ion sodio. Mediante el análisis de difracción de rayos-X, se observa una alta cristalinidad del material de interés,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , así como la presencia de una fase secundaria  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . La introducción de Mn en el compuesto  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , no modifica la estructura cristalina, en el intervalo de dopaje estudiado en el presente trabajo. Por medio de SEM, se logra apreciar una morfología uniforme y homogénea de tipo barras, mostrando una aglomeración de las mismas, con un tamaño de partícula promedio de 500 nm. Por medio de análisis de EDXS, se confirmó la presencia de los elementos de interés en las proporciones propuestas.

Por medio de Espectroscopía Raman, se apreciaron desplazamientos en las señales correspondientes a los modos vibracionales de los enlaces Ti-O debido a la incorporación del Mn en la estructura del compuesto.

El análisis XPS, mostró la presencia de iones  $\text{Mn}^{3+}$ , los cuales favorecen la formación de vacancias de oxígeno, que se puede asociar con un ligero aumento de la conductividad electrónica.

Utilizando voltamperometría cíclica, se encontró que la ventana de potencial ideal de trabajo se encuentra entre 0.01 a 2.5 V.

Por otra parte, el análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica, mostró que los 3 materiales presentan fenómenos electroquímicos similares, logrando ser modelados por el mismo tipo de circuito equivalente. Además al adicionar Manganeso se encuentra una disminución de la resistencia, que concuerda con lo esperado según los resultados de XPS.

De acuerdo con los estudios electroquímicos de ciclados, el material que presentó los mejores resultados fue el  $X_{\text{Mn}}=0.05$ , entregando una capacidad específica de 126 mAh/g después de 10 ciclos a una velocidad de 0.1 C en la ventana de trabajo obtenida por voltamperometría cíclica. .

## 4.2 Recomendaciones

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, se proponen las siguientes recomendaciones para continuar o mejorar esta investigación:

- Probar composiciones con una mayor cantidad de Mn para observar su comportamiento, así como probar distintas velocidades de descarga para las baterías.
- Realizar un mayor número de ciclos a las baterías preparadas con el material  $X_{Mn} = 0.05$ , que fue el que presentó el mejor desempeño.
- Caracterizar el electrolito utilizado en baterías, ya que no esta comercialmente disponible, y puede presentar impurezas que impactan sobre el desempeño de las baterías, como humedad



## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Aneke, M., & Wang, M. (2016). Energy storage technologies and real-life applications – A state of the art review. *Applied Energy*, 179.
- (2) Edwards J.H., Badwal S.P.S, Duffy G.J., Lasich J., Ganakas G. The application of solid state ionic technology for novel methods of energy generation and supply. *Solid State Ionics* 152-153: 843-852. 2002.
- (3) Winter M., Brodd R.J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem. Rev.* 104(10): 4245-4269. 2004.
- (4) Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Springer. USA. 1999. ISBN: 0-306-45736-9.
- (5) Ragone D. V. Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles. *SAE Technical Paper*. doi:10.4271/680453. 680453. 1968.
- (6) Cairns E.J. Batteries Overview. *Encyclopedia of Energy*. Vol.1., Ed. Elsevier, Oxford, 2004.
- (7) Brandt K. Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics* 69(3-4): 173-183. 1994.
- (8) Slater, M. D., Kim, D., Lee, E., & Johnson, C. S. (2013). Sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 23(8), 947-958.
- (9) Komaba, S., Murata, W., Ishikawa, T., Yabuuchi, N., Ozeki, T., Nakayama, T., ... & Fujiwara, K. (2011). Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-Ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 21(20), 3859-3867.

- (10) Kim, S. W., Seo, D. H., Ma, X., Ceder, G., & Kang, K. (2012). Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2(7), 710-721.
- (11) Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., & Komaba, S. (2014). Research development on sodium-ion batteries. *Chemical reviews*, 114(23), 11636-11682.
- (12) Yoshio, M; Brodd, R.J.; Kozawa, A. *Lithium-ion batteries*. Springer, 2009
- (13) Stevens, D. A, & Dahn, J. R. (2000). High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(4), 1271.
- (14) Palomares, V., Serras, P., Villaluenga, I., Hueso, K. B., Carretero-González, J., & Rojo, T. (2012). Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy & Environmental Science*, 5(3), 5884-5901.
- (15) Senguttuvan, P., Rousse, G., Seznec, V., Tarascon, J. M., & Palacín, M. R. (2011).  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ : Lowest voltage ever reported oxide insertion electrode for sodium ion batteries. *Chemistry of Materials*, 23(18), 4109-4111.
- (16) Pan, H., Hu, Y.-S., & Chen, L. (2013). Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy & Environmental Science*, 6(8), 2338.
- (17) Li, H., Peng, L., Zhu, Y., Chen, D., Zhang, X., & Yu, G. (2016). An Advanced High-Energy Sodium Ion Full Battery Based on Nanostructured

Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/VOPO<sub>4</sub> Layered Materials. *Energy Environ. Sci.* 2016,9, 3399-3405

- (18) Rudola, A., Saravanan, K., Mason, C. W., & Balaya, P. (2013). Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: an intercalation based anode for sodium-ion battery applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(7), 2653–2662.
- (19) Sauvet, A.-L., Baliteau, S., Lopez, C., & Fabry, P. (2004). Synthesis and characterization of sodium titanates Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(12), 4508–4515.
- (20) Wang, W., Yu, C., Liu, Y., Hou, J., Zhu, H., & Jiao, S. (2013). Single crystalline Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> rods as an anode material for sodium-ion batteries. *RSC Advances*, 3(4), 1041.
- (21) R. Singh & S. Pal (2014) Dielectric and AC Conductivity Studies of Mn-Doped Na<sub>1.86</sub>Li<sub>0.10</sub>K<sub>0.04</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Ceramics. *Acta Physica Polonica* 125 (1), 67-72.
- (22) Zhang, Y., Guo, L., & Yang, S. (2014). Three-dimensional spider-web architecture assembled from Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanotubes as a high performance anode for a sodium-ion battery. *Chemical Communications*, 50(90), 14029–32.
- (23) Machida, M., Ma, X. W., Taniguchi, H., Yabunaka, J. I., & Kijima, T. (2000). Pillaring and photocatalytic property of partially substituted layered titanates, Na<sub>2</sub>Ti<sub>(3-x)</sub>M<sub>(x)</sub>O<sub>7</sub> and K<sub>2</sub>Ti<sub>(4-x)</sub>M<sub>(x)</sub>O<sub>9</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 155(1-2), 131-142.

- (24) Cullity B.D. y Stock S.R. Elements of X-Ray Diffraction. 3a. edición. Addison-Wesley Publishing Company. USA. 1956.
- (25) Fahlman, B.D. Materials chemistry. 2a edición, Springer, 2011.
- (26) Suga, M.; Asahina, S.; Sakuda, Y.; Kazumori, H.; Nishiyama, H.; Nokuo, T.; Alfresson, V. et al. (2014) Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materiales. Progress in Solid State Chemistry, 42, 1-21.
- (27) William D.B. y Carter C.B. Transmission Electron Microscopy: A textbook for materials science, 1 st Ed., Springer, USA. 1996.
- (28) Skoog D., Holler J. y Nieman T. Principios de análisis instrumental. McGraw Hill. USA. 2001.
- (29) XPSBriggs D. & Grant T. "Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy" IM-Publications, 2003
- (30) Macdonald J.R. Impedance spectroscopy. John Wiley & Sons. USA. 1987.
- (31) MacCallum J.R. y Vincent C.A. Polymers Electrolyte Reviews-I. Elsevier Applied Science. London. 1987.
- (32) Antaño R. Aplicación de un algoritmo basado en un "modelo de medición" para la detección de errores en las medidas experimentales de impedancia. Tesis de maestría. UAM-I. México. 1997.
- (33) Metrohm Autolab B.V. "Autolab Application Note BAT02", 2014
- (34) Pal, S., Chand, P., & Pandey, S. D. (1991). Electrical conductivity and electron paramagnetic resonance investigations in manganese-doped

polycrystalline  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2(2), 89-93.

- (35) Silva, F. L. R., Silva, M. B., Balzuweit, K., Bantignies, J. L., Caetano, E. W. S., Moreira, R. L., ... & Righi, A. (2018). Polarized Raman, FTIR, and DFT study of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  microcrystals. Journal of Raman Spectroscopy.
- (36) Bamberger, C. E., & Begun, G. M. (1987). Sodium titanates: stoichiometry and Raman spectra. Journal of the American Ceramic Society, 70(3).
- (37) Xia, J., Zhao, H., Pang, W. K., Yin, Z., Zhou, B., He, G., ... & Du, Y. (2018). Lanthanide doping induced electrochemical enhancement of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  anodes for sodium-ion batteries. Chemical Science, 9(14), 3421-3425.
- (38) Nesbitt, H. W., & Banerjee, D. (1998). Interpretation of XPS Mn (2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of  $\text{MnO}_2$  precipitation. American Mineralogist, 83(3-4), 305-315.
- (39) Zhao, M., Huang, J., Guo, X., Chen, H., Zhao, H., Dong, L., & Liu, X. J. (2015). Preparation of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ /titanium peroxide composites and their adsorption property on cationic dyes. Journal of Chemistry, 2015.
- (40) Muilenberg, G. E. (1979). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, p 74